

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 233, Heft 3

1. August 1937

Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten. IV.¹⁾

Sekundäres Natriumarsenat²⁾

VON HEINRICH MENZEL UND WERNER HAGEN

Mit 11 Abbildungen im Text

Die in vorangegangener Abhandlung¹⁾ dieser Reihe mitgeteilten Untersuchungen am Trinatriumarsenat hatten uns schon 1933 in enge Berührung mit den Hydraten des sekundären Natriumarsenates gebracht und uns erkennen lassen, wie erstaunlich unerforscht seinerzeit die heterogenen Gleichgewichte des Systems $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{--H}_2\text{O}$ gegen wäßrige Lösung und gegen den Dampfdruck waren. Daraus entwickelten sich die im folgenden berichteten Studien an den Sekundärarsenat-Hydraten als Lösungsbodenkörper und an ihren Zersetzungsgleichgewichten mit Wasserdampf. Alle zu vorliegender Arbeit herangezogenen Analysenmethoden, präparativen Vorarbeiten und röntgenographischen Diagnosen sind bereits in der vorangehenden Veröffentlichung¹⁾ eingehend erläutert worden.

A. Das System Na_2HAsO_4 —wäßrige Lösung; Löslichkeitspolytherme

Zu Beginn unserer Versuche (1933) lagen Löslichkeitsbestimmungen an Sekundärarsenat nur im Intervall von 0—34° durch A. ROSENHEIM und ST. THON³⁾, also nur im Gebiete des 12-Hydrates und zum Teil des 7-Hydrates vor. Wie wir später erkannten, sind die Angaben dieser Forscher zufolge eines weniger einwandfreien Analysenverfahrens nicht allzu genau (allgemein etwas zu niedrig), ebenso ist durch sie versehentlich eine zu hohe Temperatur (22,5°) für den Übergang 12- \rightleftharpoons 7-Hydrat in die Literatur eingegangen.

Arbeitsweise

In den einzelnen Temperaturgebieten waren wechselnde Untersuchungsverfahren erforderlich.

¹⁾ Abh. III der Reihe: H. MENZEL u. W. HAGEN, Tertiäres Natriumarsenat. Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 49.

²⁾ II. Teil der Diss. W. HAGEN, Dresden 1935.

³⁾ A. ROSENHEIM u. ST. THON, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 7.

Gebiet Eispunkt-Kryohydratpunkt: Zu diesen kryoskopischen Messungen bedienten wir uns im Prinzip der auf TH. W. RICHARDS zurückgehenden Methode der Gefrierpunktsbestimmung (Temperaturablesung und Gehaltsbestimmung der mit Eis im Gleichgewicht stehenden Lösung) in der von H. MENZEL mehrfach angewandten Ausführungsform, auf deren nähere Beschreibung in früheren Arbeiten¹⁾ verwiesen sei.

Kryohydratpunkt: Dieser wurde einmal als Grenzwert der kryoskopischen Messungen ermittelt, vgl. Tabelle 1, wo er also nicht unterschritten werden konnte; andererseits durch direkte, sehr genaue Temperaturbestimmung

(reichsgerechtes Beckmanthermometer, Fernrohrablesung!) eines in ein Dewargefäß eingebrachten Eis-12-Hydrat-Lösung-Gemischs, gefunden $-1,137^{\circ}$, oder einer durch Kältemischung zum Erstarren gebrachten 12-Hydratlösung, bei vorsichtigem Auftauen der zerschlagenen Masse im Dewarbecher, gefunden $-1,139^{\circ}$.

Gebiet $0-90^{\circ}$: Hier bedienten wir uns eines an F. FOERSTER²⁾, A. BROSCHE und CHR. NORBERG-SCHULZ angelehnten, mittels einer Einhängenvorrichtung A — Schaft mit 2 Ringen R_1 und R_2 — in den Thermostaten eingehängten Rührgefäßes (4,5 cm Durchmesser, 15 cm hoch), dessen Teile: Thermometer Th , Rührer R , durch Motor angetrieben, Quecksilberschluß Q , Entnahmerohr E ohne weiteres aus der Abb. 1 verständlich sind. Zur Probenahme benutzten wir bis 50° Wägegäslchen mit der in Abb. 1a angedeuteten Ansaugvorrichtung, wobei in das untere erweiterte Rohrende ein kleiner Wattebausch als Filter einzustopfen war. Die noch nicht rasch kristallisierenden Lösungsproben bis 50° konnten dann bequem zurückgewogen und aus dem Wägegäsl herausgespült bzw. -gelöst werden.

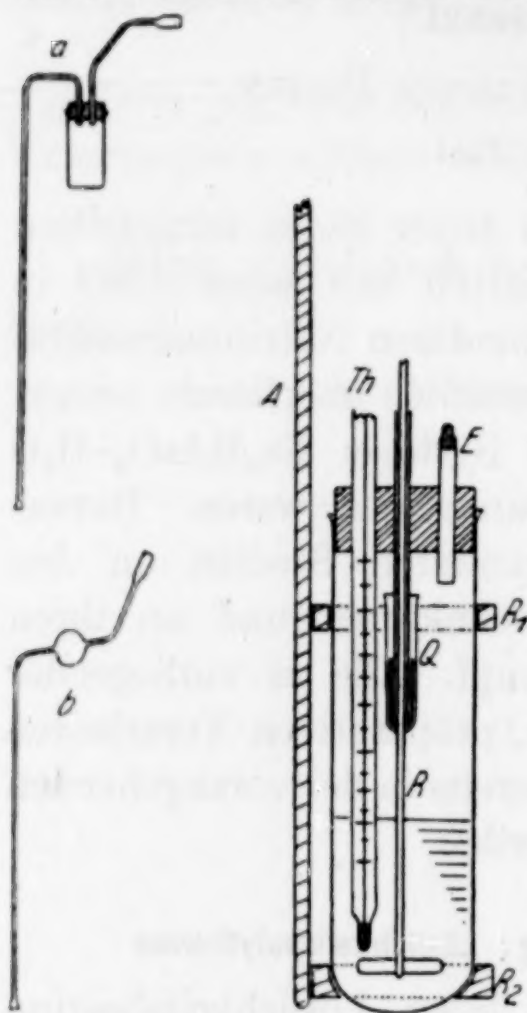


Abb. 1. Apparatur der Löslichkeitsbestimmung bis 90°

Proben der Versuche bei höheren Temperaturen mußten wegen des baldigen Erstarrens in tarierte, mit Wattefilter versehene Entnahmekugeln, nach Art Abb. 1b eingesaugt werden; nach Aufsetzen provisorischer Verschlüsse, Erstarrung und Abkühlung wurden die Kugeln ausgewogen und in einem dickwandigen Erlenmeyer mittels Glaspistill zertrümmert, hernach analysiert.

Gebiet oberhalb 90° , zum Teil auch darunter: Wegen der starken Verdampfung wurden bei den hohen Temperaturen die Gleichgewichte in verschlossenen Ampullen, Abb. 2, eingestellt, die mit Gemischen von höherem und niederem Sekundärsalzhydrat von geeignetem Mischverhältnis beschickt, hernach zugeschmolzen und in die mit Bajonettverschluß K versehene Fassung H einer

¹⁾ H. MENZEL, Z. phys. Chem. 105 (1922), 405; Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 9, 31; 177 (1928), 216.

²⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CH. NORBEY-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 441.

motorisch mittels *S* angetriebenen, aus der Abb. 2 ersichtlichen Schwenkvorrichtung befestigt wurden. Die Führung der geneigten Achse wurde durch den Schaft *St* gehalten. Zur Probenahme wurde die vorerst voll in das Temperaturbad eintauchende Ampulle nach mehrstündigem Absitzen in geeigneter Ruhestellung mit der Spitze knapp über den Badspiegel herausgehoben und vorsichtig abgesprengt; die Lösungsproben wurden wieder in die oben beschriebenen Entnahmekugeln eingesaugt.

Als Füllung der gasbeheizten Thermostaten wählten wir bei niederen Temperaturen Wasser, oberhalb 45° mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt, bei höheren Temperaturen Paraffinöl. Unterhalb Zimmertemperatur war eine Kühlung durch Leitungswasser vorgesehen; zwischen 0° und 15° mußte der Thermostat von Hand durch Eiseinwerfen gekühlt werden. Temperaturkonstanz bis etwa 85°: $\pm 0,1^\circ$; darüber: etwa $\pm 0,15^\circ$.

Rühr- bzw. Schüttelzeiten: 20 bis 24 Stunden, die für die Gleichgewichtseinstellung reichlich genügten, wie Kontrollversuche mit längerer Rührdauer und überdies Einstellungen von oben und unten lehrten. Nur zwischen 0° und 15° mußten aus technischen Gründen die Expositionszeiten wesentlich verkürzt, um so mehr aber die erreichten Gleichgewichte durch Einstellung von beiden Seiten kontrolliert werden.

Analyse der Lösungsproben: Allgemein an Hand der bewährten Titration¹⁾ mit 0,5 n-HCl gegen Dimethylgelb und Vergleichslösung; zur Kontrolle eingestreut jodometrische As_2O_5 -Bestimmungen¹⁾; beiderlei Befunde stehen im Einklang.

Die kryoskopischen Bestimmungen, also die Gleichgewichte Salzlösung-Eis zwischen Eis- und Kryohydratpunkt sind in Tabelle 1 und Abb. 3 verzeichnet. In Tabelle 1 sind überdies die VAN'T HOFF'schen Faktoren $i = \Delta/1,860 \cdot m$ beigelegt; sie entsprechen den i -Werten anderer ternärer Salze wie K_2SO_4 , K_2CO_3 bei gleichen molaren Konzentrationen.

Die gesamten übrigen Messungen sind in Tabelle 2 und Abb. 4 unter Angabe der zugehörigen Bodenkörper vereinigt. Beider-

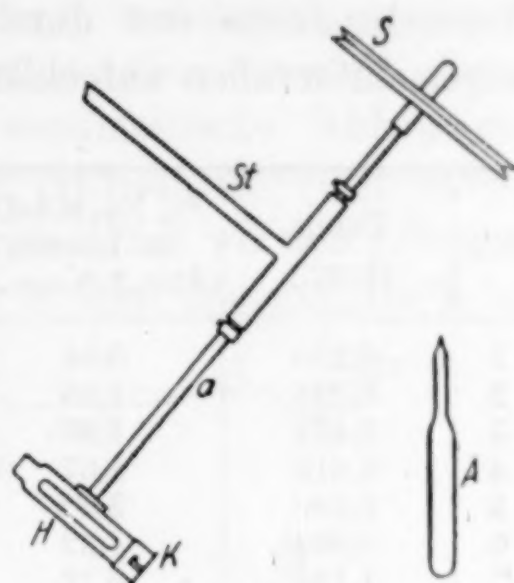


Abb. 2. Apparatur der Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen

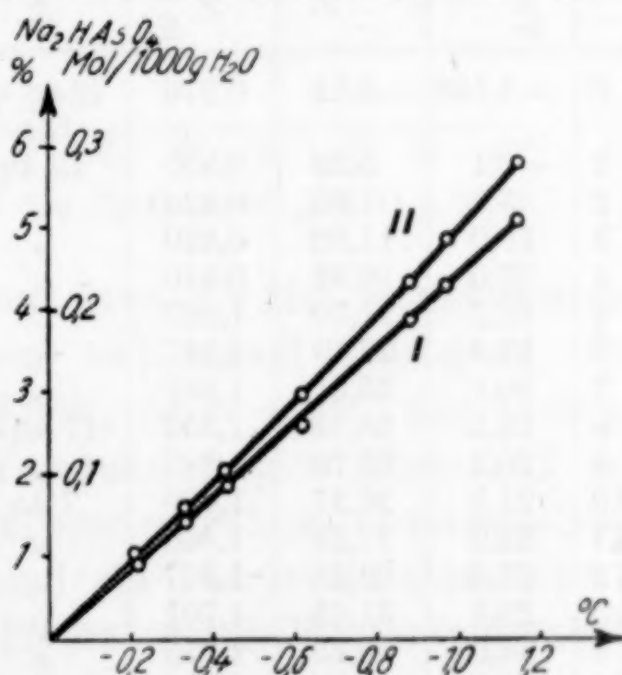


Abb. 3. Kryoskopische Messungen an Na_2HAsO_4 -Lösungen

¹⁾ Vgl. Abhandlung III der Reihe! Z. Elektrochem. 43 (1937), 113.

seits der Umwandlungspunkte wurden die Einzelbestimmungen aus naheliegenden Gründen gehäuft, ebenso oberhalb 67°, wo neben stabilen Gleichgewichten mit Vorzug metastabile Situationen auftraten. Dort konnte die anfangs unverständliche Streuung einzelner Versuchspunkte erst durch besonders sorgfältige Registrierung in engen Intervallen aufgeklärt werden.

Tabelle 1

Nr.	Temp. (korr.)	% Na ₂ HAsO ₄ in Lösung (Abb.3, Kurv. I)	g-Mol Na ₂ HAsO ₄ in 1000 g Lösung	g-Mol Na ₂ HAsO ₄ auf 1000 g H ₂ O (Abb.3, Kurv. II)	i
1	0,210	0,94	0,0506	0,0511	2,209
2	0,334	1,46	0,0783	0,0794	2,261
3	0,433	1,89	0,1016	0,1036	2,247
4	0,615	2,67	0,1433	0,1473	2,245
5	0,880	3,90	0,2097	0,2182	2,168
6	0,968	4,32	0,2323	0,2428	2,143
7	1,138 (Kryohydrat)	5,12	0,2756	0,2904	2,107

Tabelle 2

Die eingeklammerten Bodenkörper bezeichnen metastabile Gleichgewichte

Nr.	Temp. (korr.) in ° C	% Na ₂ HAsO ₄	Mol Na ₂ HAsO ₄ in 1000 g Lsg.	Bodenkörper	Nr.	Temp. (korr.) in ° C	% Na ₂ HAsO ₄	Mol Na ₂ HAsO ₄ in 1000 g Lsg.	Bodenkörper
0	-1,138	5,12	0,276	12 aq + Eis	26	68,0	66,0	3,547	(5-aq)
1	+0,1	5,59	0,301	12-aq	27	69,0	64,8	3,483	1-aq
2	5,0	7,93	0,426	"	28	71,5	64,8	3,484	"
3	10,0	11,52	0,620	"	29	73,4	65,0	3,496	"
4	15,0	16,92	0,910	"	30	75,1	64,9	3,489	"
5	18,2	21,70	1,167	"	31	77,9	64,7	3,478	"
6	19,1	23,19	1,247	"	32	80,0	65,1	3,499	"
7	20,1	25,31	1,361	"	33	82,0	64,6	3,472	"
8	19,1	25,14	1,353	(7-aq)	34	85,6	65,1	3,500	"
9	20,1	25,79	1,387	(")	35	88,7	65,3	3,509	"
10	21,1	26,57	1,429	7-aq	36	91,7	65,4	3,519	"
11	22,2	27,27	1,466	"	37	96,0	65,9	3,544	"
12	25,0	29,33	1,577	"	38	100,5	66,8	3,590	(")
13	28,1	31,63	1,701	"	39	69,3	67,2	3,615	(Anhydr.)
14	34,9	36,73	1,975	"	40	72,4	67,1	3,607	(")
15	40,1	40,98	2,204	"	41	81,6	66,5	3,577	(")
16	45,1	45,31	2,437	"	42	87,5	66,6	3,586	(")
17	50,1	49,83	2,680	"	43	93,3	66,5	3,577	(")
18	54,2	54,06	2,907	"	44	98,5	66,5	3,577	?
19	55,2	55,08	2,962	"	45	103,1	66,7	3,589	Anhydr.
20	55,9	56,67	3,047	"	46	105,9	66,7	3,589	"
21	56,8	57,26	3,079	5-aq	47	108,1	66,6	3,582	"
22	58,2	57,90	3,114	"	48	111,2	66,6	3,581	"
23	60,3	58,99	3,172	"	49	112,8	66,8	3,591	"
24	64,4	61,4	3,300	"	50	115,9	66,9	3,60	"
25	67,0	63,8	3,430	"		(Sdpkt.)	extrap.	extrap.	

Die Zuordnung der Bodenkörper zu den einzelnen Ästen der Polytherme war in den Fällen Eis, 12-Hydrat und 7-Hydrat durch die früheren Bearbeiter und durch präparative Erfahrungen von vornherein gegeben. Oberhalb Umwandlungspunkt U_2 ($\sim 56^\circ$) existiert ein zur Zeit unserer Versuche noch unbekannt gewesenes niederes Hydrat, das wir als 5-Hydrat feststellen konnten. Denn einmal hatte uns vorher schon der tensimetrische Abbau des 7-Hydrates als nächstniedere definierte Hydratstufe (vgl. unten) das 5-Hydrat erkennen lassen. Andererseits haben wir den Lösungsbodenkörper bei 60° gefaßt, indem wir in dem früherenorts¹⁾ be-

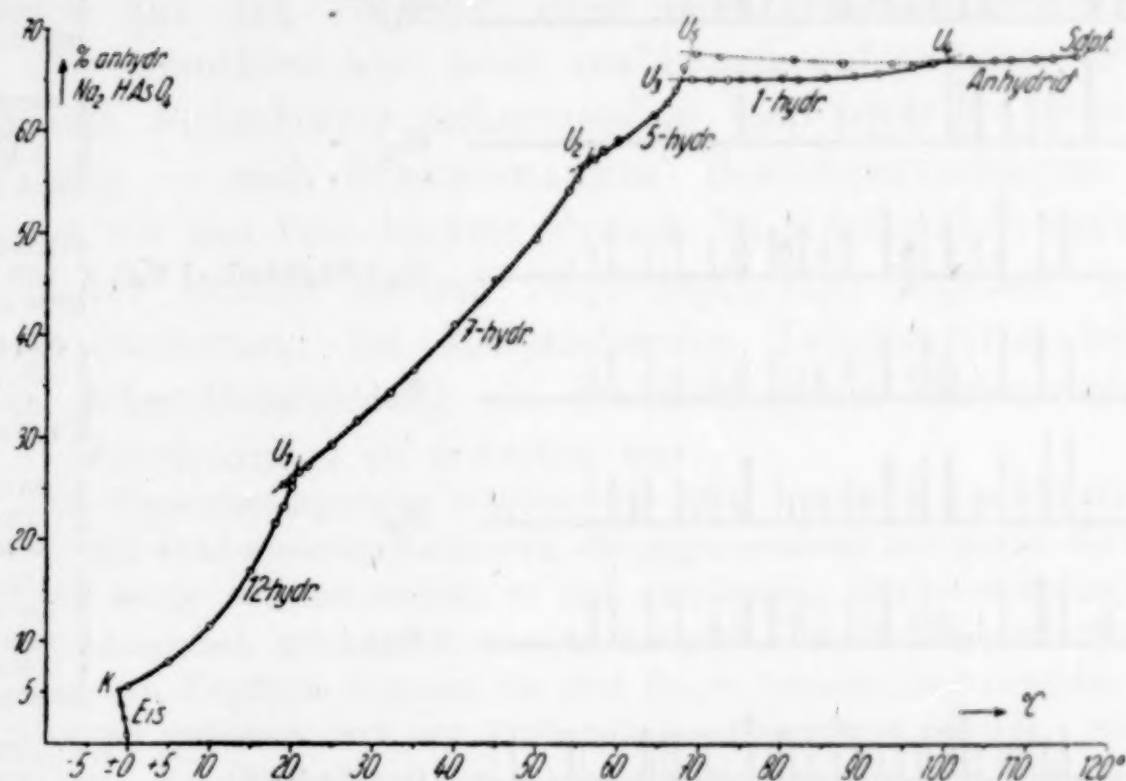


Abb. 4. Löslichkeitspolytherme des Systems $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{—H}_2\text{O}$

schriebenen „Frittenapparat“ ein auf etwa 6,5 Mol vorentwässertes 7-Hydrat im 60° -Bad einschmolzen und scharf absaugten. Der Rückstand lieferte 36,79% und 36,83% Glühverlust, also Gesamtwasser, entsprechend 5,22 Mol Hydratwasser (der Überschuß von 0,22 Mol rührt von erstarrten Lösungsresten zufolge unvermeidlicher Abkühlung beim Absaugen her!) und ein Pulverdiagramm Abb. 5, H_{10} , das völlig mit dem des aus 7-Hydrat durch Wasserdampfabbau gewonnenen Pentahydrates Abb. 5, S_5 , übereinstimmt.

Da wir bei der tensimetrischen Analyse des 7-Hydrates den unmittelbaren Übergang von 5-Hydrat auf Anhydrid festgestellt hatten, rechneten wir anfangs mit entsprechend einfachen Verhältnissen in der Löslichkeitspolytherme und waren daher oberhalb 67° überrascht, Punkte zu erhalten, die sich zu drei verschiedenen Kurven-

¹⁾ H. MENZEL u. E. v. SAHR, Z. Elektrochem. 43 (1937), 113.

ästen anordnen. Dies deutete, wie schon oben erwähnt, auf das Vorliegen stabiler und metastabiler Gleichgewichte in diesem Gebiete, also auf die Existenz eines weiteren, zwischen Anhydrid

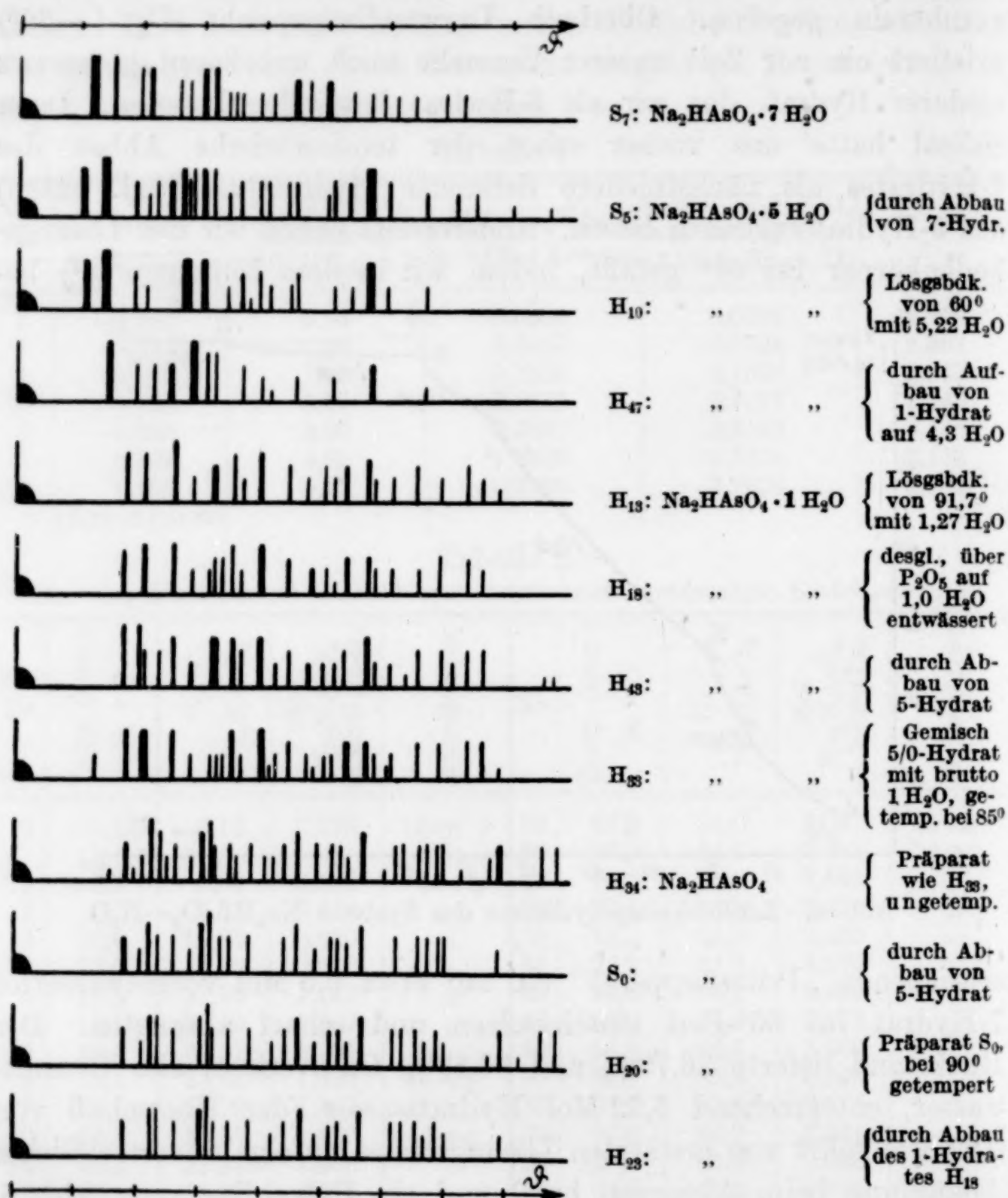


Abb. 5. Röntgendiagramme

und Pentahydrat gelegenen Hydrates hin, falls man nicht zwei Anhydridmodifikationen¹⁾ zur Erklärung heranziehen wollte. Daß dem selbständigen Kurventeil U_3-U_4 aber keine Anhydridmodi-

¹⁾ Zur Klärung dieser Frage wurde überdies ein bei 32° durch Tensimeterabbau des 5-Hydrates erhaltenes Anhydrid (Abb. 5, S_0) mehrere Tage bei 90° getempert; das getemperte Produkt (Abb. 5, H_{20}) zeigt keinerlei Strukturveränderung!

fikation zugrunde liegt, ergab die Bodenkörperuntersuchung am 91,7°-Punkt (Nr. 36). In üblicher Weise auf einer von schwach siedendem Wasserbad umgebenen Fritte abgesaugt und scharf abgepreßt, ergab die Kristallmasse 15,21 und 15,23% Glühverlust = Gesamtwasser, entsprechend 1,27 Mol Hydratwasser, und ein vom Anhydrid Abb. 5, S_0 , H_{20} abweichendes Röntgenbild Abb. 5, H_{18} . Im Exsikkator über P_2O_5 ging dieses 1,2 H_2O -Produkt binnen weniger Tage auf den Gehalt von 1,00 Mol H_2O zurück, Abb. 5, H_{18} , ohne aber im Verlauf eines Monats darüber hinaus entwässert zu werden. Erst bei erhöhter Temperatur setzt der Abbau zu Anhydrid ein. Dies weist deutlich auf das Vorliegen eines Monohydrat-Bodenkörpers hin.

Wir versuchten aber noch unabhängig auf anderem Wege den fraglichen Bodenkörper sicherzustellen, und zwar — ohne dessen Isolierung — nach SCHREINMAKERS' Restkörperverfahren. Hierzu mußten wir uns vom binären System $Na_2HAsO_4-H_2O$ nach beiden Seiten ins ternäre System $Na_2O-As_2O_5-H_2O$ begeben, innerhalb dessen Isothermen bei entsprechenden Temperaturen beiderseits reiner Sekundärsalzlösung ein Stabilitätsgebiet dieses wahrscheinlichen Monohydrates zu erwarten war.

Als Versuchstemperatur wählten wir 85,0°, versahen unser Schwenkgerät (Abb. 2) mit zwei weiteren Kammern, die gegeneinander und gegen die ursprüngliche ein wenig versetzt waren, so daß gleichzeitig drei verschieden lang bemessene Ampullen geschüttelt werden konnten. Durch die gestaffelte Länge ihrer engeren Kopfteile konnten die drei Rohre bequem nacheinander über den Ölbadspiegel gehoben und zur Probenahme abgesprengt werden. Einstellzeit: 3–4 Tage. Zur Entnahme der Lösungsproben dienten die vorbeschriebenen tarierten Kugelrohre mit Wattefilter, die nach Wägung zur Analyse zertrümmert wurden. Titriert wurde mit 0,5 n-HCl wie üblich; von der austitrierten, quantitativ in einem Maßkolben übergespülten Lösung wurden sodann aliquote Teile jodometrisch nach dem schon früher von uns beschriebenen jodometrischen Verfahren von GIBBON auf As_2O_5 bestimmt. Vom Ampulleninhalt wurde mittelst einer zweiten Probekugel möglichst weitgehend die Mutterlauge abgesaugt, sodann die Ampulle nach Reinigung und Abkühlung gewägt. Der restliche Inhalt, der „Restkörper“ wurde quantitativ aus der Ampulle herausgelöst und wie die Lösung auf Na_2O und As_2O_5 titriert. Die Rückwägung der getrockneten Ampulle ergab nachträglich das Gewicht des Restkörpers.

Die Versuchsansätze wurden aus 1. $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$; 2. einem auf brutto 1 Mol H_2O entwässerten Sekundärsalz; 3. Pseudo- $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ und 4. Arsensäure (Pyroarsensäure Merck) hergestellt, und zwar 1. und 2. zunächst so gemischt, daß bei 85° vollständige Lösung eintreten mußte. Zu diesem Gemisch wurden abgestufte kleine Mengen Tertiärsalz oder Arsensäure gegeben und endlich zu diesen gegenüber Na_2HAsO_4 nunmehr sauren oder alkalischen Systemen soviel von der Substanz 2., die ja dem erwarteten Bodenkörper schon nahezu in der Zusammensetzung entsprach, daß bei 85° Lösung und Bodenkörper etwa in gleicher Menge vorlagen.

Die Analysen von Mutterlaugen und Restkörpern sind in Tabelle 3 zusammengestellt; die Punkte sind in Abb. 6 aufgetragen, wo überdies die den Sekundärsalzen entsprechende Winkelteilende

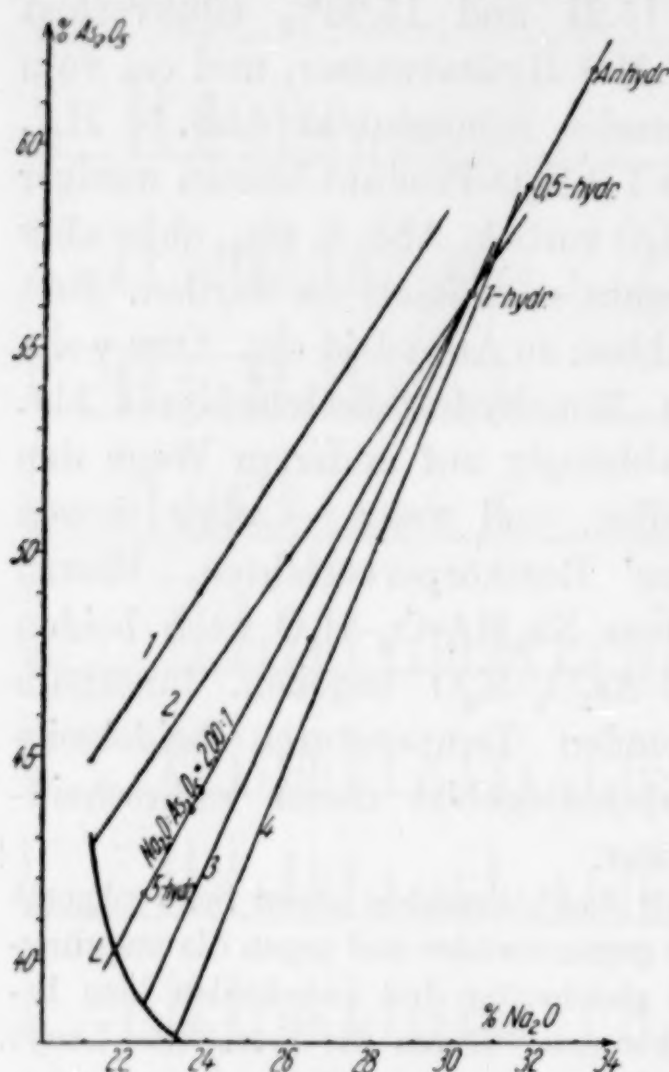


Abb. 6

Feststellung des 85°-Bodenkörpers

treffen mit den Winkelteilenden praktisch im Diagrammpunkt des 1-Hydrates zusammen, welches daher als 85°-Bodenkörper nachgewiesen ist. Damit ist das Kurvenstück U_3-U_4 , Abb. 4, als das Existenzgebiet des Monohydrates festgestellt; im Rahmen der unten zu berichtenden Dampfdruckmessungen wird die eigenartige Stellung des $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ innerhalb des Systems Sekundärsalz-Wasserdampf weiterhin beleuchtet.

Tabelle 3

Ver-such	Mutterlaugen			Restkörper	
	% Na_2O	% As_2O_5	Molverhältnis $\text{Na} : \text{As}$	% Na_2O	% As_2O_5
1	21,14	44,88	1,75 : 1	23,81	48,99
2	21,19	42,89	1,83 : 1	25,94	49,92
(L)	21,73	40,28	2,00 : 1	—	—
3	22,45	39,02	2,13 : 1	26,51	47,92
4	23,20	38,20	2,52 : 1	28,16	50,35

vom Molverhältnis 2,00 : 1 und auf ihr die Punktlagen vom theoretischen 5-, 1-, $\frac{1}{2}$ - und 0-Hydrat vermerkt sind. Auf dieser Geraden muß ja der gesuchte Bodenkörper liegen.

Konode Versuch 1 schneidet die Winkelteilende weit oberhalb des Anhydridpunktes. Dieses System liegt also überhaupt außerhalb des Sekundärsalzgebietes! Konode 4 divergiert stärker von den anderen Konjugationslinien und schneidet die Winkelteilende näher am Halbhydratpunkt. Bei Versuch 4 war aber die Ampulle durch die stärker alkalische Lösung merklich angeätzt, wodurch die Messung überhaupt an Zuverlässigkeit eingebüßt haben mag. Die Konoden 2 und 3

So ergibt sich in der Löslichkeitskurve (Abb. 4) U_3 als stabiler Umwandlungspunkt $5 \rightleftharpoons 1$ -Hydrat, U_5-U_4 als metastabiler Teil des Anhydridastes und Punkt U_5 als metastabiler Umwandlungspunkt $5 \rightleftharpoons 0$ -Hydrat, endlich U_4 als Übergang $1 \rightleftharpoons 0$ -Hydrat.

Bei der Nähe der Umwandlungspunkte U_3 und U_5 und dem eng benachbarten Verlauf der Kurvenäste U_3-U_4 und U_5-U_4 ist es nicht verwunderlich, daß man, vom 5-Hydratgebiet herkommend, sehr leicht zu metastabilen Systemen mit Anhydrid als Bodenkörper gelangt, die allerdings nach etlicher Zeit spontan in die stabilen Verhältnisse umschlagen. Zur systematischen Erfassung des Kurventeils U_5-U_4 haben wir vielfach Systeme Anhydrid-Lösung längere Zeit (12 Stunden) im stabilen Gebiet, oberhalb 100° gehalten, sodann den Thermostaten rasch auf die Solltemperatur heruntergekühlt, 3–4 Stunden weiter geschüttelt und ebenso lange absitzen lassen. Dann blieb in der Regel die Umwandlung aus, die sich überdies am Habitus der Bodenkörper (1-Hydrat: grobkristallin neben rasch sich klärender Lösung; Anhydrid: sehr feinteilige, erst nach Stunden sich absetzende Suspension) leicht erkennen ließ.

Endlich wurde noch auf dem Wege der thermischen Analyse unter Berücksichtigung von Thermometer- und Barometerkorrektur der normale Siedepunkt gesättigter Anhydridlösung zu $115,9^\circ$ bestimmt, dem (extrapoliert aus der Polytherme) 66,9% bzw. 3,60 Mol gelöstes Na_2HAsO_4 entsprechen.

Der Löslichkeitskurve sind durch Interpolation folgende genauen Werte der Umwandlungspunkte, Tabelle 3, zu entnehmen (Abb. 4).

Tabelle 4

Pt	Umwandlungs- Vorgang	Umw.-Temp. in $^\circ\text{C}$	Umw.-Konz. in %
K	$\text{Eis} \rightleftharpoons 12\text{-hydr.}$	– 1,138	5,12
U_1	$12 \rightleftharpoons 7\text{-hydr.}$	+ 20,5	26,1
U_2	$7 \rightleftharpoons 5\text{-hydr.}$	56,2	57,1
U_5	$5 \rightleftharpoons 0\text{-hydr.}$	68,0	67,3
U_3	$5 \rightleftharpoons 1\text{-hydr.}$	67,4	64,8
U_4	$1 \rightleftharpoons 0\text{-hydr.}$	99,5	66,5

Nebenher versuchten wir diese Umwandlungspunkte auf dem Wege der thermischen Analyse unter Benutzung des bei früherer Gelegenheit beschriebenen Schmelzpunktgerätes¹⁾ unabhängig nachzuprüfen. Von der Wiedergabe der erhaltenen Anheiz- und Abkühlungskurven im einzelnen sehen wir ab und beschränken uns auf kurze Wiedergabe der erhaltenen Werte.

Umwandlung $12 \rightleftharpoons 7$ -Hydrat: Ausgeprägte Haltestrecke in der Anheizkurve bei $21,0^\circ$; etwas höher gelegen als in der Polytherme ($20,5^\circ$). Rückwärtige Umwandlung bei Abkühlung trotz Impfens nicht zu fassen, was mit der Erfahrung in Einklang steht, daß 7-Hydrat noch weit unterhalb des Umwandlungspunktes aus Lösungen zu kristallisieren vermag.

¹⁾ H. MENZEL u. E. v. SAHR, Z. Elektrochem. 43 (1937), 113.

Umwandlung $7 \rightleftharpoons 5$ -Hydrat: Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt des 7-Hydrates gefunden zu $56,3^\circ$, in guter Übereinstimmung mit Diagrammpunkt $56,2^\circ$.

Umwandlung $5 \rightleftharpoons 1$ -Hydrat: Beim Anheizen eines 5-Hydrates (durch Entwässern von 7-Hydrat im Trockenschrank gewonnen) wird diese bei $67,4^\circ$ zu erwartende Umwandlung übergangen, aber auch der Übergang $5 \rightleftharpoons 0$ -Hydrat (laut Polytherme bei $68,0^\circ$) wird überschritten; erst in Gegend von $69,0^\circ$ tritt eine Verzögerung in Erscheinung. In der Abkühlungskurve der erhaltenen Schmelzen zeigen sich deutliche Halteeffekte bei $67,4^\circ$, in Übereinstimmung mit Punkt U_3 der Löslichkeitskurve.

Umwandlung $1 \rightleftharpoons 0$ -Hydrat: Weder an Produkten mit 1 Mol H_2O Bruttogehalt (Abb. 5, H_{34}), bestehend aus 5- und 0-Hydrat und daher mit primärem thermischem Effekt oberhalb 68° , noch beim gleichen, aber lange Zeit auf 85° getemperten und dabei — nach Maßgabe eines gleichbehandelten und röntgenographisch identifizierten Parallelpräparates (Abb. 5, H_{33}) — in Monohydrat übergegangenem Material konnte in der Erhitzungskurve in Gegend von 100° irgendwelche Verzögerungsstrecke wahrgenommen werden. Monohydrat ist somit in gleicher Weise der Überhitzung fähig, wie Anhydrid-Lösung-Systeme der Unterschreitung beim Abkühlen. Dies wird ohne weiteres aus dem stumpfwinkligen Kurvenschnittpunkt U_4 , d. h. aus den geringen Löslichkeitsunterschieden von 1- und 0-Hydrat, stabil und metastabil, verständlich; denn die Geschwindigkeit der Umwandlungsreaktion ist durch ihre freie Energie (Affinität) bedingt, und diese wieder hängt in erster Annäherung logarithmisch ab vom Konzentrationsquotienten der stabilen und metastabilen Phase außerhalb der Gleichgewichtslage, der sich in unserem Falle dem Werte 1 nähert und die Triebkraft der Umwandlung entsprechend klein werden läßt.

Als unsere Messungen nahezu abgeschlossen waren, erschien 1935 eine kurze Mitteilung von A. CHRÉTIEN und P. GENET¹⁾ über die Löslichkeiten der Na_2HAsO_4 -Hydrate zwischen 0° und 110° , wobei diese Daten lediglich im Kurvenbild, und nur die Umwandlungspunkte zahlenmäßig wiedergegeben werden. Im Gesamtbild entsprechen die Ergebnisse den unseren. Im einzelnen stimmen die beiderseits gefundenen Umwandlungstemperaturen recht gut überein, weniger freilich die diesbezüglichen Konzentrationen; allerdings halten wir die Kryohydratpunktdaten der französischen Forscher ($-1,24^\circ$ bei $4,6\%$ Na_2HAsO_4) für unrichtig. Weiterhin erscheinen uns im Temperaturgebiet 40 — 100° die Löslichkeiten, soweit sie sich dem Diagramm entnehmen lassen, zu niedrig gemessen; und die ganz unzureichend begründete Zuordnung des Monohydrat-astes an ein Halbhhydrat ist unseren eingehenden Feststellungen zufolge durchaus irrig.

Aus der Untersuchung des polythermen Zustandsdiagramms entwickelten sich einige Erfahrungen an der Darstellung der einzelnen Sekundärarsenat-Hydrate aus wäßriger Lösung:

¹⁾ A. CHRÉTIEN u. P. GENET, Compt. rend. 200 (1935), I, 834.

12-Hydrat, obschon unterhalb $20,5^{\circ}$ stabil, erfordert praktisch, um zu kristallisieren, eine wesentliche Abkühlung der Lösung unter Zimmertemperatur, sonst scheidet sich spontan (7-Hydratkeime?) das metastabile Heptahydrat aus, und selbst beim Impfen übersättigter Lösung mit 12-Hydrat kann durch freiwerdende Kristallisationswärme leicht die Temperatur ins Existenzgebiet des 7-Hydrates ansteigen.

7-Hydrat kristallisiert ohne weiteres aus unterkühlten Lösungen bei Zimmertemperatur aus. Vgl. Abb. 5, S_7 .

5-Hydrat stellten wir (vgl. oben) durch Erschmelzen von 7-Hydrat, eventuell nach gewisser Vorentwässerung, bei 60° im Frittengerät dar. Die anfallenden Präparate enthalten unvermeidlich infolge anhaftender und nachträglich erstarrter Mutterlaugenreste $0,2-0,3$ Mol H_2O im Überschuß, die sich aber durch vorsichtige Entwässerung über Dampfdruckpuffern leicht entfernen lassen, vgl. später!

Monohydrat wird, wie schon oben erwähnt, innerhalb seines Existenzbereichs ($67,4-99,5^{\circ}$) durch Abtrennung des Bodenkörpers von der Lösung unter entsprechenden Obachten (geheiztes Filter) oder durch Einschmelzen von $Na_2HAsO_4-H_2O$ -Systemen mit weniger als 5 Mol H_2O im Frittengerät erhalten; freilich liegen hier die Wassergehalte der unmittelbaren Produkte aus versuchs-technischen Gründen merklich über 1 Mol H_2O , lassen sich aber durch kurze Nachbehandlung im H_2SO_4 - oder P_2O_5 -Exsikkator rasch auf den Sollgehalt bringen. Direkt zu formelgerechtem Monohydrat gelangt man durch längeres Tempern eines auf 1 Mol Bruttowasser abgestimmten, gut verriebenen Gemenges von 5-Hydrat und Anhydrid oder eines auf genau 1 Restmol H_2O abgebauten 5-Hydrates in verschlossenem Gefäß innerhalb seines Existenzgebietes. Während das Ausgangsmaterial im Röntgenbild vorherrschend die Anhydridlinien, Abb. 5, H_{34} , zeigt, liefert das getemperte Gut das Monohydratdiagramm, Abb. 5, H_{33} .

Anhydrid ist, weil erst oberhalb 100° stabil, noch schwieriger als Monohydrat von seiner Lösung abzutrennen und muß unvermeidlich durch erstarrte Mutterlaugenreste noch überschüssiges Wasser enthalten, das wieder über Trockenmitteln zu entfernen ist. Daher wird man Anhydrid zweckmäßiger überhaupt nur aus höheren Hydraten durch Entwässerung im Exsikkator, vgl. unten, darstellen.

B. Das System Na_2HAsO_4 —Wasserdampf]

1. Isobare Abbau- und Aufbauversuche im Tensieudiometer

Wennschon die Literatur bisher vereinzelte Dampfdruckmessungen an Sekundärarsenat-Hydraten verzeichnet, auf die später kurz einzugehen ist, so sind die gesamten Ent- und Anwässerungsgleichgewichte bisher noch nie systematisch im Tensieudiometer verfolgt worden.

Über Ausgestaltung und Bedienungsweise unserer Tensimeter ist bei früheren Gelegenheiten¹⁾ berichtet worden. Abgegebene oder

¹⁾ H. MENZEL u. L. SIEG, Z. Elektrochem. 38 (1932), 288; H. MENZEL, H. SCHULZ u. H. DECKERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 60.

aufgenommene Wasserdampfmenngen wurden nicht nach dem Apparatvolumen, sondern nur durch Wägungen am P_2O_5 -Gefäß bzw. am Reaktionsgefäß gemessen.

Der isobare Abbau des $Na_2HAsO_4 \cdot 12\text{-Hydrates}$ wurde, wie üblich, bei $p = 10\text{ mm}$ durchgeführt. Ausgangsprodukt:

15,88% Na_2O 29,51% As_2O_5 54,62% H_2O
entsprechend 2,00 Na : 1 As : 11,81 Hydratwasser.

Die Temperaturempfindlichkeit des 12-Hydrates — Schmelzpunkt $20,5^\circ$! — erforderte bei der Zubereitung des Präparates und beim Ansetzen des Abbauversuches entsprechende Vorkehrungen. Die Abbaukurve, Abb. 7 (ausgezogene Kurve) zeigt einen steilen Ab-

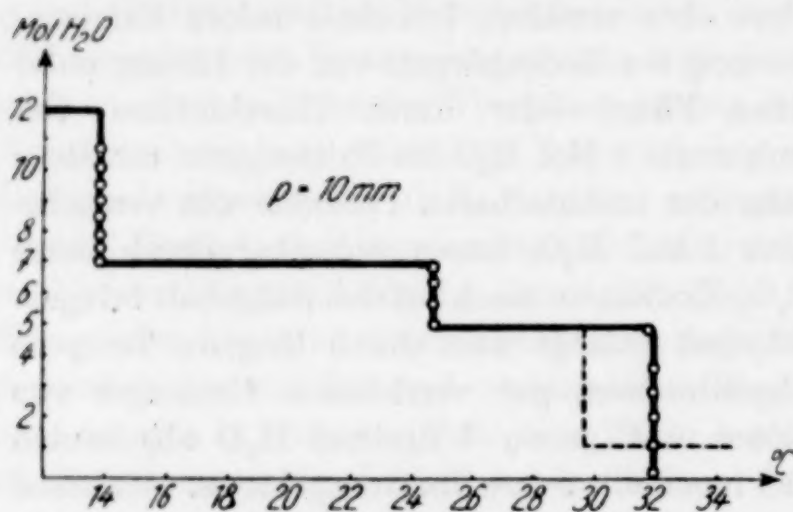


Abb. 7

Abbau-Isobare des Systems $Na_2HAsO_4-H_2O$

fall von 12 auf genau $7H_2O$ bei $13,8^\circ$, eine weitere Vertikalstrecke zwischen 7 und $5H_2O$ bei $24,7^\circ$ und von dort erneuten Temperaturanstieg auf $31,9^\circ$, bei welcher wiederum konstanten Temperatur das 5-Hydrat direkt in Anhydrid, Abb. 5, S_0 , übergeht. Dieser geradezu modellhaft scharfe Trep-

penverlauf zwischen 12-, 7-, 5- und 0-Hydrat ist in seinen einzelnen Partien durch wiederholte Versuche, z. B. durch einen vollständigen Abbau eines 7-Hydrates, bei wiederkehrend prompter Druckeinstellung (jeweils 4—5 Stunden) ohne weiteres reproduziert worden.

Daß dieser Stufenabbau streng reversibel ist, konnte durch den Wiederaufbau des beim Abbau erhaltenen Anhydrids erwiesen werden. Hierzu wurden der Substanz im Tensimeter höhere Wasserdampfdrucke vorgelegt und die Temperaturen aufgesucht, bei denen die willkürlich vorgelegte Tension auf den Gleichgewichtsdruck von 10,0 mm zurückging. Die Darbietung von 20 mm (bei entsprechender Raumtemperatur!) verbot sich, weil sich dann der Bodenkörper rasch mit einer Hydratschicht umkrustete und, so verbacken, keine normalen Gleichgewichte mehr einstellte. Im allgemeinen legten wir 15 mm vor, verfolgten die Wasseraufnahme durch Wägungen des Reaktionsgefäßes in verschiedenen Stadien; zwischenliegende Punkte konnten unbedenklich interpoliert werden.

Wie auch aus dem Kurvenbild Abb. 8 zu ersehen, kehren im Aufbau die gleichen streng ausgeprägten Reaktionsstufen und insbesondere deren 10 mm-Temperaturen ($0 \rightarrow 5\text{-H}_2\text{O} : 31,90$; $5 \rightarrow 7\text{-H}_2\text{O} : 24,70$) wie beim Abbau wieder; beide Kurven, Abb. 7 und 8, decken sich. Aus äußeren Umständen (ungünstige Jahreszeit für die Thermostatenkühlung auf 14° !) wurde auf den letzten Teilvorgang $7 \rightarrow 12\text{-H}_2\text{O}$ verzichtet.

Zur besonderen Kontrolle des Gebietes zwischen 0 und 2 Mol Wasser (Frage des Monohydrates oder Halbhydrates,

CHRÉTIEN und GENET!) wurde nochmals ein Anhydrid, hergestellt durch Aufbau aus Pyroarsenat, in kleinen Abständen von 0,1—0,2 Mol durch vorgelegten (15—20 mm) Wasserdampf unter ständiger Gewichtskontrolle des Reaktionsgefäßes auf etwa 1,6 Mol Hydratwasser bei $32,0$ isotherm angewässert. Auch hier stellten sich innerhalb des ganzen Bereiches jeweils die Enddrucke im Sinne der Reaktion $0 \rightarrow 5\text{-Hydrat}$ auf 10,1 mm ein; keinerlei Andeutung ergab sich für eine zwischenliegende Hydratstufe.

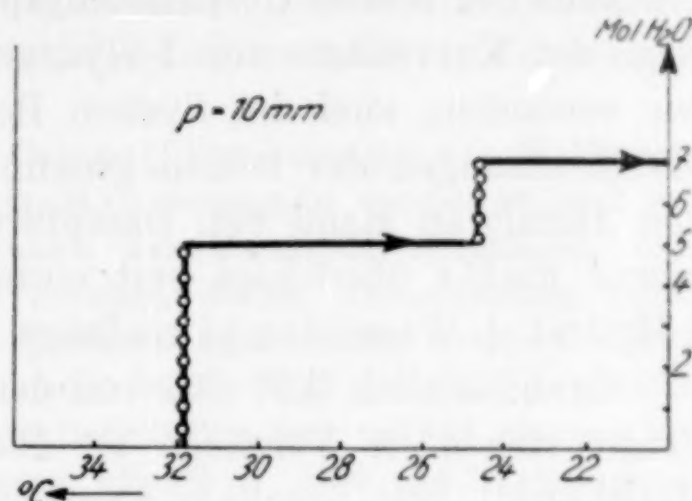
Abb. 8. Aufbau-Isobare $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Tabelle 5

Druckeinstellung in mm	10,1	10,2	10,1	10,2	10,1	10,2	10,1	10,0	10,2
Mol Hydratwasser auf 1 Na_2HAsO_4	0,10	0,14	0,27	0,40	0,49	0,69	0,95	1,18	1,55

Ungemein auffällig ist in den vorbeschriebenen Reaktionssystemen der Befund, daß die zu erwartende Monohydratstufe sowohl beim Abbau des 5-Hydrates wie beim Aufbau des Anhydrids glatt übersprungen wird, während sie in der Reihe der Lösungsbodenkörper ein sogar verhältnismäßig breites stabiles Existenzgebiet zwischen denen der beiden benachbarten Hydrate ($5\text{H}_2\text{O}$ und $0\text{H}_2\text{O}$) innehat. Aber schon bei Aufnahme der Löslichkeitspolytherme wurde erkannt, wie leicht 5-Hydrat beim Erhitzen die stabile $5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1\text{H}_2\text{O}$ -Umwandlung zu überschreiten vermag und, dann selbst metastabil geworden, direkt in metastabiles Anhydrid übergeht. In beiden Fällen scheint das anormale Verhalten auf verwandte Ursachen zurückzugehen. Man darf von vornherein vermuten, daß die Trieb-

kräfte (Affinitäten) der beiden in Frage stehenden Reaktionen $5 \rightleftharpoons 1\text{-Hydrat}$ und $5 \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat}$ nicht stark voneinander verschieden sind. Darauf weist im System Bodenkörper-Lösung bereits die Nähe der beiden Umwandlungspunkte und die dicht benachbarte Lage der Kurvenäste von 1-Hydrat und Anhydrid hin. So mußten wir versuchen, auch im System Bodenkörper-Wasserdampf für die Wärmetönungen der beiden genannten Vorgänge einen vergleichenden Anhalt an Hand von Dampfdruckmessungen zu gewinnen, und hierzu mußte überhaupt erst einmal die Reaktion $5\text{-Hydrat} \rightleftharpoons 1\text{-Hydrat} + \text{Wasserdampf}$ realisiert werden.

Grundsätzlich läßt sich von den Dampfdrücken der drei hier in Frage stehenden Vorgänge an Hand der OSTWALD-LUTHER'schen Beziehung¹⁾ von vornherein aussagen, daß, isotherm gesehen, der Druck $5 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ zwischen den p -Werten $5 \rightleftharpoons 1\text{-H}_2\text{O}$ und $1 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ gelegen sein muß; unter Voraussetzung der Reversibilität gilt die Beziehung

$$p_{5/1\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot p_{1/0\text{H}_2\text{O}}^1 = p_{5/0\text{H}_2\text{O}}^5. \quad (1)$$

Über die gegenseitige Lage der Druckwerte $5 \rightleftharpoons 1\text{-H}_2\text{O}$ und $1 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ wird damit allerdings noch nichts festgelegt. Normalen Verhältnissen entsprechend und wohl bereits nach der Aufeinanderfolge der drei Hydrate als Lösungsbodenkörper zu erwarten wäre die Abstufung:

$$p_{5/1} > p_{5/0} > p_{1/0}. \quad (2)$$

Dann hätte aber auch im Tensimeterversuch der Abbau von 5- auf 1-Hydrat und anschließend von 1- auf 0-Hydrat führen sollen, und der von uns immer wieder beobachtete abweichende Verlauf $5 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ wäre nicht thermodynamisch, sondern nur kinetisch durch anderweitige, etwa morphologisch-strukturelle Ursachen zu begründen.

Die andere, grundsätzlich gleichfalls mögliche Staffelung der Dampfdrucke nach

$$p_{5/1} < p_{5/0} < p_{1/0} \quad (3)$$

hingegen ließe wohl unseren tensimetrischen Befund ohne weiteres verständlich erscheinen; allerdings hätte sie eine Instabilität des Monohydrates zur Folge; dieses müßte darnach bestrebt sein, spontan in 5-Hydrat und Anhydrid zu zerfallen. Eine solche Disproportionierung des 1-Hydrates konnten wir freilich nie beobachten; selbst

¹⁾ Vgl. W. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie, Bd. II, 2. Teil: Verwandtschaftslehre, 1. Tl. 2. Aufl. 1911, S. 538.

ein über 2 Jahre unter Verschuß aufbewahrtes Präparat lieferte hernach unverändert das ursprüngliche Strukturdiagramm. Zur Entscheidung, welche der beiden Situationen (2) oder (3) im Falle des $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, ist es erforderlich, neben dem gemessenen Druck $p_{5/0}$ wenigstens noch einen der beiden anderen Zersetzungsdrucke zu erfahren.

Nachdem früher auf anderem Gebiete (Untersuchungen von H. MENZEL¹⁾ und Mitarbeitern am System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$) festgestellt worden ist, daß Salzhydrate, die freiwillig einen anormalen Zersetzungsweg einschlagen, durch vorübergehendes Antempfen in die normale, stabile Abbaurichtung gelenkt werden können, haben wir hier entsprechend nachzuhelfen versucht und ein formelgerechtes, über dem Dampfdruckpuffer $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Lösung}$ hergestelltes 5-Hydrat (vgl. unten) im verschlossenen Rohr 2 Tage lang auf 63° , also mit Fleiß unter dem Schmelzpunkt $67,5^\circ$ bleibend, exponiert. Aber dies Temperprodukt entwickelte anschließend im Tensimeter genau wieder 10 mm bei $32,0^\circ$, den Vorgang $5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Anhydrid}$ einschlagend.

Erst Präparate, deren Vorgeschichte sich im Existenzgebiet des 1-Hydrates, d. h. oberhalb $67,5^\circ$ abgespielt hatte und die daher wenigstens noch in Keimspuren Monohydrat enthielten, brachten Einblick in die gesuchte Zersetzungsfolge.

Ein auf 2,83 Mol H_2O vorentwässertes 7-Hydrat wurde im Frittenapparat (vgl. oben) bei 85° erschmolzen und nach 1 Stunde die Mutterlauge vom Bodenkörper abgesaugt. Dieser Rückstand ergab einen Glühverlust = $17,96\%$, entsprechend 1,63 Mol Hydratwasser und das Gitterbild des Monohydrates, neben dem aber laut Analysenbefund noch ein geringer Anteil 5-Hydrat enthalten ist. Dieses Präparat nun lieferte bei $31,9^\circ$ nicht mehr 10,0 mm, sondern 12,0 mm und 10,0 mm erst nach Temperatursenkung auf rund $29,5^\circ$. Es ließ sich bei dieser nahezu konstanten 10 mm-Temperatur bis auf Monohydrat abbauen, wie die folgende Tabelle 6 und Abb. 9, zeigen:

Tabelle 6

10 mm-Temp. in $^\circ$. . .		29,3	29,6	29,9	29,7	29,8	30,1
Restmol H_2O im Bdk.	ausgangs 1,68	1,64	1,51	1,37	1,21	1,12	1,05

von wo ab, um weiter das Monohydrat anzugreifen, die Temperatur sprunghaft über 45° hinaus gesteigert werden mußte; vgl. unten. Diese letzte Abbaureaktion wurde hier nur bis $0,88 \text{ H}_2\text{O}$ im Bodenkörper verfolgt.

Die 10 mm-Temperatur von durchschnittlich $29,6^\circ$ dürfte somit dem Vorgang $5\text{-} \rightleftharpoons 1\text{-Hydrat}$ zugeschrieben werden; und da sie unter derjenigen der Reaktion $5\text{-} \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat}$ liegt, erweist sich, isotherm betrachtet, $p_{5/1}$ größer als $p_{5/0}$, was bereits auf eine normale Druckstufenfolge vom Typus (2) (vgl. oben) hinweist. Allerdings läßt der geringe Abstand beider Zersetzungstemperaturen ($29,6$ und $31,9^\circ$) auf geringe Unterschiede in den beiden Vorgängen

¹⁾ H. MENZEL u. Mitarb., Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 4.

zugrunde liegenden molaren Hydratationswärmen bzw. Affinitäten schließen, was schon eingangs vermutet wurde und was späterfolgende Berechnungen bestätigen. Für den Teilvorgang $1\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0\text{H}_2\text{O}$ folgt daraus ein entsprechend kleiner Druckwert bzw. eine über 32° liegende 10 mm-Temperatur, wie auch das letzte Versuchsstadium erkennen läßt.

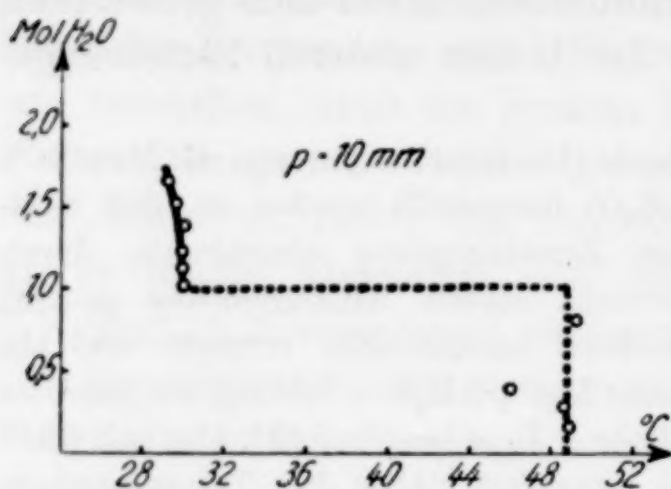


Abb. 9. Abbau 5-/1- und 1-/0- H_2O

In einem weiteren Versuch wurde ein 5-Hydrat (vgl. oben) im verschlossenem Rohr 4 Tage auf $68,7^\circ$ erhitzt, wobei es inkongruent unter Monohydratbildung schmolz. Nach allmählicher Abkühlung wurde das wieder erstarrte Material denkbar voll-

ständig aus der Ampulle entfernt, feinst zerrieben und nunmehr im Tensimeter abgebaut. In diesem Präparat erwarteten wir wenigstens noch Keime von Monohydrat, die imstande wären, auf dieses den Zersetzungsverlauf hinzulenken. Anfänglich noch 36,69% Gesamtwasser, entsprechend 5,19 Mol Hydratwasser enthaltend, ergab das Präparat 10 mm-Einstellungen in den Entwässerungsstadien mit 4,7; 3,9 und 2,8 Mol Restwasser bei $29,5$ – $29,6^\circ$, also auch hier wieder dem Vorgang Penta- \rightleftharpoons Monohydrat folgend; nur unterhalb 2 Mol wurden die Druckeinstellungen ungemein träge und die Temperatur mußte schon über 32° (= 10 mm-Temperatur der Reaktion 5- \rightleftharpoons 0-Hydrat) gesteigert werden. Für diese, nach dem vorangegangenen Versuch nicht erwartete Abweichung im Treppenverlauf wissen wir zwar keine Erklärung; jedenfalls erweist sich der auf 1,0 Mol H_2O angelangte Rückstand röntgenographisch wieder als 1-Hydrat, vgl. Abb. 5, H_{43} . Daher erscheint es uns auch berechtigt, wenigstens schematisch den anfänglichen Verlauf dieses Versuchs mit den in Abb. 9 wiedergegebenen Messungen in der Abb. 7 zu dem gestrichelt angedeuteten Abbaukurventeil 5- \rightleftharpoons 1-Hydrat zu vereinigen.

Der somit gefaßte Übergang 5- \rightleftharpoons 1-Hydrat ist praktisch reversibel. Dem oben genannten, durch Abbau des 1,68 H_2O -Präparates gewonnenen Produkt mit 0,88 H_2O wurden, wie üblich, im Tensimeter Dampfdrucke zwischen 15 und 20 mm vorgelegt. Dabei stellten sich, nachdem der Rückstand auf 1,52 H_2O angewässert war, bei $29,5^\circ$ wieder 10,0 mm, bei 32° 11,6 mm Restdruck ein, und die 10 mm-Temperatur kehrte, wie die Tabelle 7 zeigt, im Verlauf des weiteren Aufbaus angenähert wieder:

Tabelle 7

10 mm-Temperatur	$29,5^\circ$	$29,3^\circ$	$29,2^\circ$	$29,2^\circ$
Mol H_2O im Bodenkörper . . .	1,52	2,99	3,87	4,31

Allerdings verzögerte sich auch hier gegen Ende die Druckeinstellung — wohl zufolge oberflächlicher Verkrustung der Substanz! — immer mehr, so daß wir dann bei 4,31 H₂O den Versuch abbrechen. In diesem Aufbauprodukt konnte durch das Röntgenbild bereits einwandfrei das gebildete Pentahydrat nachgewiesen werden, vgl. Abb. 5, H₄₇.

Die Untersuchung des dritten Teilvorganges Monohydrat \rightleftharpoons Anhydrid stieß auf unvorhergesehene Schwierigkeiten.

Wie schon oben erwähnt, machte sich beim Abbau des 1,68 H₂O-Produktes nach Erreichen der 1-Hydratstufe eine ganz wesentliche Temperaturerhöhung notwendig. Bei 42° — diese Temperatur wurde aus bald zu erörterndem Grunde gewählt — entwickelten sich binnen 2 Monaten ganz allmählich 5,0 mm; bei 48–49° nach einem weiteren Monat 8,5 mm, oberhalb 50° 10,4 mm, die aber nach Rückgang auf 42° wochenlang fast unverändert bestehen blieben. Unter diesen Umständen kann natürlich in keinem der Punkte von einem erreichten Gleichgewicht die Rede sein.

In einem anderen Versuch, ausgehend von einem formelgerechten Monohydrat mit 13,24% Gesamtwasser (theoretisch 13,25%!), das durch Nachbehandlung eines isolierten 91,7°-Bodenkörpers im P₂O₅-Exsikkator gewonnen war, zeigten sich die nämlichen Schwierigkeiten: extrem träge Druckeinstellung, kein Rückgang eines nach langer Zeit anscheinend konstant gewordenen Druckes bei merklicher Temperatursenkung. Beispielsweise hatten sich zufolge einer Betriebsstörung einmal rund 16 mm ausgebildet, die selbst unterhalb 40° nicht vom Bodenkörper resorbiert wurden, bei 32° Badtemperatur aber auf 10 mm unverzüglich absanken, dem Aufbau von Anhydrid zu Pentahydrat, aber nicht zu Monohydrat entsprechend.

Die im Abbauversuch jeweils mit großer Ausdauer bis zur anscheinenden praktischen Konstanz abgewarteten 10 mm-Situationen sind unter Vorbehalt in der Tabelle 8 verzeichnet und in Abb. 9 angedeutet.

Tabelle 8

10 mm-Temperatur	48,9°	46,1°	48,4°	48,7°
Mol H ₂ O im Bodenkörper . . .	0,77	0,42	0,25	0,14

Nach der letzten Einstellung wurde der Hydratwasserrest bei wenig erhöhter Temperatur ohne Abwarten konstanter Drucke vollends ausgetrieben, der Rückstand erwies sich dann sowohl nach absorbiertem Dampfmenge, als nach Glühverlustbestimmung (gefunden 5,02%, theoretisch 4,85%) und Röntgen-diagramm, Abb. 6, H₂₃, eindeutig als Anhydrid.

Wir bezweifeln sehr, daß mit der grobdurchschnittlichen 10 mm-Temperatur von etwa 48° wirkliche Gleichgewichtsverhältnisse wiedergegeben werden, zumal alle Einstellungen nur von unten, nie aber von oben, d. h. in Richtung des Aufbaues vorgenommen werden konnten. Angesichts der ungewöhnlich trägen Reaktion, die ihres-

gleichen, wie später darzulegen ist, im Vorgang Anhydrid \rightleftharpoons Pyroarsenat findet, vermuten wir vielmehr, daß trotz unserer wochenlangen Wartezeiten noch keinerlei Endzustände erreicht waren, mit anderen Worten: daß die gefundenen Werte weit über den wahren, endgültigen 10 mm-Temperaturen liegen.

Nun läßt sich nach der OSTWALD-LUTHER'schen Beziehung (vgl. oben) für eine gegebene Temperatur aus den gemessenen Drucken $p_{5/1}$ und $p_{5/0}$ der dritte Druckwert $p_{1/0}$ berechnen: $p_{1/0} = p_{5/0}^5 / p_{5/1}^4$. Die sich zwischen 18,5° und 32,0° ergebenden Werte sind unten in anderem Zusammenhang mitgeteilt (Tabelle 9), und aus diesen läßt sich wieder durch Extrapolation nach der NERNST'schen Näherungsgleichung oder auf anderem Wege die 10 mm-Temperatur für den Übergang 1- \rightleftharpoons 0-H₂O zu angenähert 42° bzw. 39° ermitteln. Unsere Messung von rund 48° ist, wie wir schon erwarteten, wesentlich höher und hat mit der berechneten Temperatur nur das Merkmal gemeinsam, oberhalb der Zersetzungstemperatur 5- \rightleftharpoons 0-Hydrat zu liegen.

Noch wäre denkbar, daß unser Abbauersuch am Monohydrat zu einem Anhydrid von anderer, energiereicherer Beschaffenheit geführt hat, als der des Pentahydrates, etwa von unvollkommener Bauordnung, höherer Dispersität oder gar von amorphem Zustand, während der Überschlagsrechnung selbstverständlich bei den Teilvorgängen 1- \rightarrow 0 und 5- \rightarrow 0 das gleiche kristalline Anhydrid zugrunde gelegt ist. Eine solche energiereichere, unstabilere Form des Abbauproduktes würde die gegenüber der Berechnung zu kleinen gemessenen Drucke bzw. die zu hohen Gleichgewichtstemperaturen, sowie die trägen Einstellungen überhaupt erklären; allerdings läßt das Röntgenbild H₂₃, Abb. 5, vgl. oben, keinerlei Abweichungen von den übrigen Anhydriddiagrammen H₃₄, S₀ erkennen, die auf verringerten Ordnungsgrad, höhere Dispersität oder gar amorphem Charakter hinweisen.

Die Berechnung nach der Dampfdruckbeziehung setzt reversible Reaktionen voraus; für den Vorgang Monohydrat \rightarrow Anhydrid war aber die Umkehrbarkeit noch nicht erwiesen, eher schienen die erwähnten Beobachtungen beim Abbau gegen sie zu sprechen.

Deshalb wurden zur Prüfung einem sorgfältigst von allem Hydratwasser befreiten, sogar ganz wenig über Anhydrid hinaus entwässerten Na₂HAsO₄-Präparat (mit 4,67% Gesamtwasser, d. h. 0,02 Mol wasserärmer als Anhydrid!) zum Aufbau bei 36,0° 12 mm Druck im Tensimeter vorgelegt. Die sorgsame Vorbehandlung des Versuchsobjektes sollte alle den Reaktionsverlauf unter Umständen beeinflussenden 5-Hydratrete zerstören; die Temperatur war so bemessen, daß die angewandte Tension hinreichend unter dem Zersetzungsdruck 5- \rightarrow 0-H₂O blieb, um jede erneute Pentahydratbildung auszuschließen. Anfangs wurden geringe Dampfmen gen aufgenommen — Druckrückgang um wenige Millimeter —, was aber lediglich auf die Regeneration des schon etwas weiter zersetzten Anhydrids, vielleicht auch auf Adsorption zurückzuführen war. Denn

nach erneuter Vorlegung von 12 mm blieben diese nunmehr 3 Monate lang, abgesehen von den Raumtemperaturschwankungen, unverändert bestehen. Also keinerlei Anzeichen für die rückläufige Bildung von Monohydrat aus Anhydrid und Wasserdampf! Sobald aber die Badtemperatur auf 32° gesenkt wurde, fiel der Druck auf 10 mm ab, setzte also der bekannte Aufbau zu Pentahydrat ein.

Diese Befunde stellen in der Tat die Umkehrbarkeit des 1- → 0-H₂O-Vorgangs in Frage, aber gegen die Irreversibilität dieser Reaktion spricht die Tatsache, daß bei etwa 99° laut Löslichkeitspolytherme Monohydrat und Anhydrid im umkehrbaren Gleichgewicht mit wäßriger Lösung, also auch mit deren Dampftension stehen. Dieses Gleichgewicht müßte grundsätzlich auch bei niederen Temperaturen unter kleineren Dampfdrücken wiederkehren, und ausbleibende Rückbildung des Monohydrates aus Anhydrid wäre nur als ungemein verzögerte Reaktion zu verstehen, die vielleicht erst in sehr viel größeren Zeiträumen in Erscheinung tritt.

Dieses Verhalten, aber auch der Abbauverlauf am Monohydrat, der mit seinen genannten Eigentümlichkeiten stark an den Übergang Anhydrid → Pyroarsenat (hiervon später) erinnert, sowie die Anomalie bei der 5-Hydrat-Zersetzung (freiwillig nach Anhydrid statt nach Monohydrat!) legen die

Frage nahe, ob überhaupt die Monohydratstufe im eigentlichen Sinne als Hydrat anzusehen ist, oder ob darin das eine Mol Wasser in anderer Bindungsweise, vergleichbar etwa dem Konstitutionswasser des Anhydrids, vorzustellen ist. Allerdings gibt hierfür der Verlauf der Valenzisobaren keinerlei Hinweis, vgl.

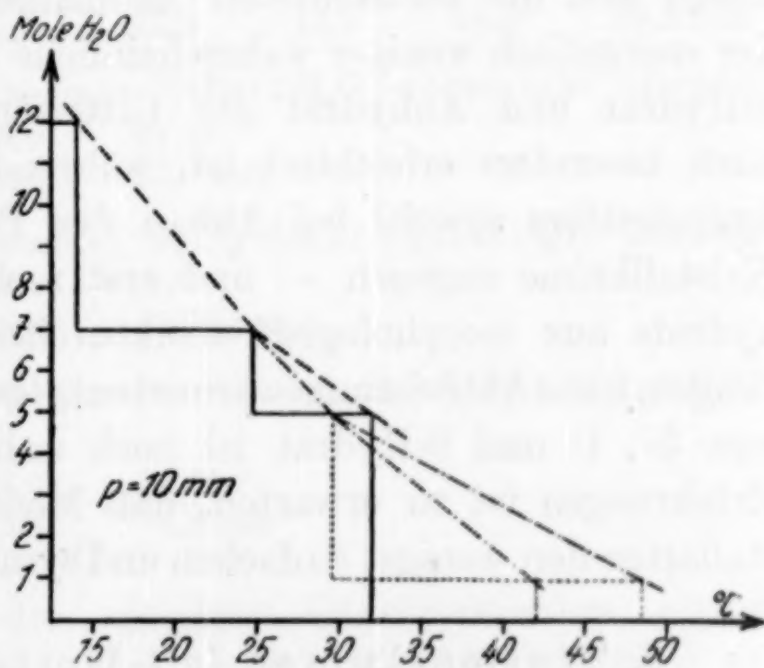


Abb. 10

Valenzisobaren im System Na₂HAsO₄—H₂O

Abb. 10, wo nochmals die 10 mm-Temperaturen der Einzelstufen verzeichnet sind. Sowohl für die Hydratfolge 12-, 7-, 5-, 0-H₂O, wie für die Reihe 12-, 7-, 5-, 1-, 0-H₂O, gleichviel ob für die letzte Stufe 1- → 0-H₂O die thermodynamisch zu 42° bzw. 39° berechnete oder die praktisch zu 48° gefundene Zersetzungstemperatur herangezogen wird, laufen die Streckenzüge konkav nach oben, entsprechend einer Bindung der Wassermoleken in gleicher Komplexsphäre und keineswegs im Sinne einer konstitutiven Differenzierung des Monohydratwassers!

Diese vielfachen, im System Pentahydrat-Monohydrat-Anhydrid beobachteten Anomalien beanspruchen unseres Erachtens über den Einzelfall hinaus ein allgemeineres Interesse für Zersetzungsgleichgewichte überhaupt, die sich innerhalb mehrstufiger Hydratsysteme abspielen und bisher nur selten in dieser Richtung untersucht worden sind. Unsere Versuche zeigen, daß die tensimetrische Analyse eines Hydrates unter Umständen existenzfähige Zwischenstufen überspringt und daher unerkannt läßt — die Abbauversuche am 5-Hydrat allein hätten uns nie zum Monohydrat geführt! —, und daß bei dieser beschränkteren Zuständigkeit neben ihr unbedingt die Bodenkörper-Lösung-Gleichgewichte zur Aufklärung von Hydratsystemen hinzugezogen werden müssen¹⁾.

Weiterhin ergibt sich aus dem Beispiel der Sekundärarsenathydrate, daß der praktische Ablauf der Zersetzungsreaktionen nicht allein durch die thermodynamischen Vorbedingungen bestimmt wird, sondern zugleich, und bisweilen ausschlaggebender, durch individuelle kinetische Verhältnisse an den jeweiligen Stoffsystemen. So lassen sich die beobachteten Anomalien wohl daraus erklären, daß der energetisch weniger wahrscheinliche reversible Übergang zwischen 5-Hydrat und Anhydrid der Gitterstruktur beider Kristallphasen nach besonders erleichtert ist, während der Ausbildung des Monohydratgitters sowohl bei Abbau des Pentahydrats — sofern keine Kristallkeime zugegen — und erst recht bei Anwässerung des Anhydrids aus morphologisch-strukturellen Ursachen starke Behinderungen, hohe Aktivierungswärmen entgegenstehen. Die Kristallographie von 5-, 1- und 0-Hydrat ist noch unbekannt; nach anderweitigen Erfahrungen ist zu erwarten, daß Monohydrat unter den drei Kristallarten den wenigst einfachen und symmetrischen Bautypus innehat.

2. Tensionskurven (p/t -Werte) der Hydratstufen

Im Zusammenhang mit den tensimetrischen Abbauversuchen wurden an den Teilreaktionen des $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Systems Tensionskurven, d. h. p/t -Wertepaare innerhalb des Dampfdruckbereiches aufgenommen, den das HÜTTIG'sche Tensieudiometer mit Rücksicht

¹⁾ Anmerkung während der Korrektur: Herrn Prof. W. BILTZ verdanken wir einen frdl. Hinweis, daß er auf dem Gebiet der Ammoniakate (Silberhalogenid-ammine) vor längerer Zeit schon abweichende Verbindungsstufen feststellen konnte, je nachdem, ob er sie auf dem Wege der Tensionsanalyse oder in gelöstem Zustand bzw. aus Lösung kristallisierend verfolgte.

auf die Wasserdampfkondensation zu messen gestattet. Diese Ermittlungen hatten einmal der Berechnung der molaren Hydrationswärmen zwischen den einzelnen Stufen zu dienen (vgl. unten) und konnten überdies Wege weisen zur Darstellung formelgerechter Hydrate mittels Dampfdruckpuffern.

Tabelle 9

1. Gleichgewichtsdrucke der Reaktion: $12\text{-} \rightleftharpoons 7\text{-Hydrat.}$						
t :	13,8	16,0	18,0	20,0 ⁰		
p :	10,0	12,0	14,0	16,2 mm		
2. Gleichgewichtsdrucke der Reaktion: $7\text{-} \rightleftharpoons 5\text{-Hydrat.}$						
t :	15,0	20,0	24,7	28,0 ⁰		
p :	4,7	6,9	10,0	12,7 mm		
3. Gleichgewichtsdrucke der Reaktion: $5\text{-} \rightleftharpoons 1\text{-Hydrat.}$						
t :	18,6	23,4	25,5	29,6	33,0 ⁰	
p :	4,5	6,4	7,5	10,0	13,1 mm	
4. Gleichgewichtsdrucke der Reaktion: $5\text{-} \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat.}$						
t :	15,0	20,0	25,9	31,9	35,5 ⁰	
p :	3,3	4,5	6,6	10,0	12,9 mm	
5. Dampfdrucke des Systems: $12\text{-Hydrat} + \text{gesättigte Lösung.}$						
t :	12,0	13,0	14,0	16,0	17,0	18,0
p :	10,0	10,7	11,3	12,9	13,7	14,5
						16,3 mm
6. Dampfdrucke des Systems: $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}^1).$						
t :	15,5	20,0	25,0	27,5 ⁰		
p :	7,8	10,5	13,4	15,6 mm		
7. Dampfdrucke des Systems: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}^2).$						
t :	10	15	20	25 ⁰		
p :	2,82	4,00	5,60	7,76 mm		
8. Berechnete Gleichgewichtsdrucke der Reaktion: $1\text{-} \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat.}$						
t :	18,5	24,0	28,0	32,0 ⁰		
p :	2,8	3,3	3,9	4,8 mm		

Unsere Messungen an den einzelnen Gleichgewichten, ergänzt durch die Dampfdrucke gesättigter $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Lösung sind in Tabelle 9 und Abb. 11 zusammengestellt, außerdem sind an beiden Stellen die p - t -Werte der Systeme $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}$ nach H. MENZEL und L. SIEG¹⁾ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}$ nach VAN'T HOFF²⁾ verzeichnet worden. Zur Vervollständigung wurden endlich die Gleichgewichtsdrucke der Reaktion $1\text{-} \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat}$, deren experimentelle Feststellung, wie oben gezeigt, großen Schwierigkeiten und Unsicherheiten unterworfen ist, aus gemessenen bzw.

¹⁾ H. MENZEL u. L. SIEG, Z. Elektrochem. 38 (1932), 292.

²⁾ J. H. VAN'T HOFF und Mitarbeiter, Z. phys. Chem. 45 (1903), 288.

interpolierten Tensionen der Vorgänge $5 \rightleftharpoons 1\text{-Hydrat}$ und $5 \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat}$ nach der OSTWALD-LUTHER'schen Beziehung berechnet: $p_{5/1}^{5-1} \cdot p_{1/0}^{1-0} = p_{5/0}^{5-0}$ und in Reihe 8 der Tabelle 9, sowie in Abb. 11 vermerkt.

Aus dem Kurvenbild Abb. 11 ist folgendes zu ersehen:

Die p - t -Kurven der Reaktion $12 \rightleftharpoons 7\text{H}_2\text{O}$ und der gesättigten 12-Hydratlösung schneiden sich, soweit der sehr spitze Schnittwinkel dies abzulesen erlaubt, zwischen 20° und 21° , also in Übereinstimmung mit $20,5^\circ$, dem Umwandlungspunkt $12 \rightleftharpoons 7\text{-Hydrat}$ im Lösung-Bodenkörper-System; letzterer verkörpert ja den Gleichgewichtszustand der Dampfphase sowohl mit der Lösung wie mit dem zweiphasigen Bodenkörper.

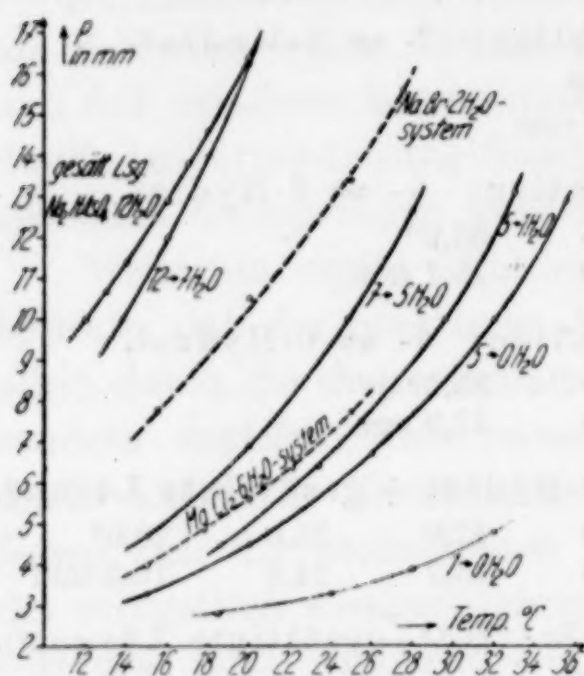


Abb. 11. Tensions-(p/t)-Kurven

Die Tensionskurve des Systems $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Lösung}$ verläuft im ganzen Gebiet $14\text{--}28^\circ$ zwischen den Kurven der Vorgänge $12 \rightleftharpoons 7\text{-H}_2\text{O}$ und $7 \rightleftharpoons 5\text{-H}_2\text{O}$. Gesättigte Natriumbromidlösung vermag daher als Dampfdruckpuffer 12-Hydrat auf

7-Hydrat zu entwässern, andererseits 5-Hydrat zu 7-Hydrat anzuwässern, müßte also bei Zimmertemperatur geeignet sein zur Bereitung eines streng definierten Heptahydrates, was durch folgenden Versuch praktisch bestätigt werden konnte: Umkristallisiertes, luftgetrocknetes $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zeigt nach 12wöchentlicher Aufbewahrung über dem Bromnatriumsystem im Vakuumexsikkator laut Glühprobe 43,33% Gesamtwasser, entsprechend 7,00 Mol H_2O auf 1 Na_2HAsO_4 (theoretisch 43,31% H_2O).

Die p - t -Kurve des $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Systems liegt zwischen denen des $7 \rightleftharpoons 5\text{-H}_2\text{O}$ - und des $5 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ - bzw. $5 \rightleftharpoons 1\text{-H}_2\text{O}$ -Gleichgewichtes. Über zerfließendem Magnesiumchlorid wäre somit formelgerechtes 5-Hydrat darzustellen. Zum Nachweis wurde ein 7-Hydratpräparat über diesem Dampfdruckpuffer aufbewahrt und seine Entwässerung durch Wägung bis zur praktischen Gewichtskonstanz verfolgt, die nach 10 Wochen einem Restwassergehalt von 5,01 Mol entsprach. Nach weiteren 4 Monaten ergab das Produkt einen Glühverlust von 35,90%, d. h. den theoretischen Wert des 5-Hydrates.

Messungen anderer Autoren

Erstmalig hat LESCOEUR¹⁾ Dampfdrucke an Sekundärarsenathydraten gemessen, und zwar wie wir auf statischem Wege. Seine Werte an den Gleichgewichten $12\text{-} \rightleftharpoons 7\text{-Hydrat}$ stehen mit den unsrigen in Einklang; seine als Zersetzungsdrucke des 7-Hydrates bezeichneten Messungen erweisen sich auf Grund unserer Bestimmungen teilweise ($0\text{--}20^\circ$) als solche des 5-Hydrates.

Später sind Druckmessungen nach einer dynamischen Methode durch PARTINGTON und HUNTINGFORD²⁾ (1923) und durch PARTINGTON und WINTERTON³⁾ (1930) mitgeteilt worden.

In der einen Arbeit werden die Wertepaare $25^\circ: 9,98\text{ mm}$; $30^\circ: 14,39\text{ mm}$; $35^\circ: 20,73$ dem Vorgang $12\text{-} \rightleftharpoons 7\text{-Hydrat}$ zugeschrieben, in der folgenden aber, vermeintlich berichtend, auf eine Zersetzung $7\text{-} \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat}$ umdefiniert. Weiter werden dort zwei neue Bestimmungen: $14,9^\circ \sim 5,24\text{ mm}$ und $20^\circ \sim 7,34\text{ mm}$ aufgeführt und diese dem $12\text{-} \rightleftharpoons 7\text{-H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht zugeordnet. Wie der Vergleich mit unseren Ergebnissen zeigt, sind die Angaben der englischen Autoren reich an Irrtümern und geeignet, Verwirrung statt Aufklärung zu bringen. Denn einmal findet überhaupt keine Zersetzung von 7-Hydrat zu Anhydrid statt, sondern zu 5-Hydrat. Andererseits entsprechen die Druckwerte für $14,9^\circ$ und 20° absolut nicht dem 12-Hydratzerfall, der ungleich höhere Tensionen entwickelt. Alle fünf Bestimmungen schließen sich mehr oder weniger gut unserer Tensionskurve $7\text{-} \rightleftharpoons 5\text{-Hydrat}$ an, sind also insgesamt von den Autoren falsch gedeutet worden. Im Kurvenbild aus den 5 zwanglos einen Kurvenzug bildenden Punkten zwei selbständige Kurvenäste mit einem vermeintlichen flachen Schnittpunkt bei 22° zu konstruieren, erscheint schon auf den ersten Blick als zeichnerische Willkür. Daß aber nach elementaren Vorstellungen der Phasenlehre sich die Tensionskurven zweier Hydrate eines Salzes normalerweise gar nicht schneiden, weil im Schnittpunkt dann drei feste Phasen mit der Dampfphase im Gleichgewicht stünden, das 2-Stoffsystem also überbestimmt wäre, und weiter, daß der angebliche Schnittpunkt bei 22° schon deshalb nicht, wie angenommen wird, den Umwandlungspunkt $12\text{-} \rightleftharpoons 7\text{-Hydrat}$ als Lösungsbodenkörper wiedergeben kann, weil dort beide Hydrate mit Lösung und Dampfraum, nicht aber noch mit einer dritten, niederen Hydratphase koexistieren, ist den Autoren offenbar entgangen.

3. Berechnung der Hydratationswärmen

Zur Berechnung der Hydratationswärmen benutzten wir üblicherweise die vollständige NERNST'sche Näherungsgleichung

$$Q_0 = 4,571 \cdot T (1,75 \log T - \log p + a \cdot T + 6,481),$$

worin p den bei T gemessenen Druck in Millimetern; 6,481 die chemische

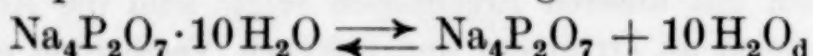
¹⁾ H. LESCOEUR, Ann. chim. phys. (6) 21 (1890), 553.

²⁾ J. R. PARTINGTON u. D. B. HUNTINGFORD, Journ. chem. Soc. London 123 (1923), 160.

³⁾ J. R. PARTINGTON u. R. J. WINTERTON, Journ. chem. Soc. London 137 (1930), I, 636.

Konstante des Wassers und Q_0 die Wärmetönung in cal bei Abspaltung eines Moles Wasserdampf beim absoluten Nullpunkt bedeuten.

Die Koeffizienten a für die einzelnen Zersetzungsstufen — sie nehmen erfahrungsgemäß mit sinkenden Hydratzahlen ihrem absoluten Zahlenwert nach ab bzw. wachsen sie, da mit negativem Vorzeichen versehen, an! — konnten in Ermangelung der erforderlichen Daten (Molekularwärmen der an der Reaktion beteiligten Phasen) nicht vorausberechnet werden. Aus den gemessenen p - t -Wertepaaren wären sie prinzipiell zu ermitteln gewesen; zufolge der relativen Ungenauigkeit der Druckmessungen zwischen 5 und 13 mm streuen aber die so berechneten a -Werte verhältnismäßig stark. Wir setzten deshalb für alle Teilvorgänge den sehr wahrscheinlichen Durchschnittswert $a = -0,002$ ein, um den sich nach Feststellungen von L. TRIP¹⁾ in Hydratsystemen die Größen a gruppieren; auch hatten wir früher²⁾ beispielsweise für die Gleichgewichte



in einem weiten Versuchsintervall a zu $-0,002$ experimentell ermittelt, während HÜTTIG³⁾ für Hydratgleichgewichte den Wert $-0,003$ vorschlägt.

Tabelle 10

12- \rightleftharpoons 7-Hydrat			7- \rightleftharpoons 5-Hydrat		
T in ° abs.	p in mm	Q_0 in kcal	T in ° abs.	p in mm	Q_0 in kcal
286,8	10,0	12,07	288,0	4,7	12,55
289,0	12,0	12,06	293,0	6,9	12,55
291,0	14,0	12,03	297,7	10,0	15,55
293,0	16,5	12,02	301,0	12,7	12,54
Mittel 12,05 kcal			Mittel 12,55 kcal		
5- \rightleftharpoons 0-Hydrat			5- \rightleftharpoons 1-Hydrat		
T in ° abs.	p in mm	Q_0 in kcal	T in ° abs.	p in mm	Q_0 in kcal
288,0	3,3	12,76	291,7	4,5	12,74
293,0	4,5	12,80	296,5	6,4	12,75
299,0	6,7	12,84	298,6	7,5	12,75
304,9	10,0	12,85	302,7	10,0	12,76
308,5	12,9	12,84	306,0	13,1	12,73
Mittel 12,83 kcal			Mittel 12,75 kcal		

In Anbetracht der vorgenannten Momente (Meßgenauigkeit der an sich kleinen Drucke auf höchstens 0,1 mm; Unsicherheit des eingesetzten Faktors a) teilen wir die berechneten Q_0 -Werte in Tabelle 10

¹⁾ L. TRIP, Diss. Jena 1927.

²⁾ H. MENZEL u. L. SIEG, Z. Elektrochem. 38 (1932), 291.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Kolloidchem. Beih. 31 (1930), 353.

mit bewußtem Vorbehalt mit. Außerhalb dieser Fehlerbereiche aber liegt die wichtige Feststellung, daß in Richtung auf die niederen Hydrate auch hier die Bindungswärme Q_0 je 1 Mol H_2O ansteigt, und daß innerhalb der Übergänge 5- \rightleftharpoons 1-Hydrat und 5- \rightleftharpoons 0-Hydrat die Hydratationswärmen nur wenig differieren, wie wir aus unseren Abbauversuchen bereits erwarten konnten.

Für den Vorgang 1- \rightleftharpoons 0-Hydrat berechnet sich nach dem HESS'schen Gesetz der konstanten Wärmesummen die Wärmetönung Q_0 nach der Beziehung:

$$(5-0) \cdot Q_{0\ 5/0} = (5-1) \cdot Q_{0\ 5/1} + (1-0) \cdot Q_{0\ 1/0}$$

angenähert, wenschon zufolge der sich vervielfacht auswirkenden Unsicherheiten von $Q_{0\ 5/0}$ und $Q_{0\ 5/1}$ mit noch verringerter Genauigkeit, zu 13,15 kcal. Eine direkte Berechnung dieser Größe aus unseren Druckmessungen verbot sich, da dort, wie schon oben berichtet, die wirkliche Gleichgewichtseinstellung in Frage stand.

Andererseits haben wir aus den nach der OSTWALD-LUTHER'schen Beziehung berechneten p - t -Wertepaaren der Reaktion 1- \rightleftharpoons 0- H_2O (vgl. Tabelle 9) mit Hilfe der vollständigen NERNST'schen Näherungsgleichung ($a = -0,002$ gesetzt) die Hydratationswärme Q_0 zu 13,28 kcal ermittelt, in befriedigender Übereinstimmung mit vorgenanntem Wert. Aus $Q_0 = 13,28$ kcal ergibt sich weiter auf gleicher Grundlage unter Benutzung des von H. v. SANDEN¹⁾ entwickelten, von W. BILTZ und F. G. HÜTTIG²⁾ eingeführten Nomogramms die 10 mm-Temperatur des Vorgangs zu rund 42°, aus $Q_0 = 13,15$ kcal zu rund 39°, während beim Monohydratabbau von uns (vgl. oben), wohl zufolge der ungemeinen Reaktionsträgheit, etwa 48° experimentell festgestellt wurden.

4. Vergleich der Systeme $Na_2HPO_4-H_2O$ und $Na_2HAsO_4-H_2O$

Zum Schluß mögen kurz diese beiden Systeme einander gegenübergestellt werden. Vom sekundären Na-Phosphat sind bekannt zwei 12-Hydrate [α - und β -Modifikation³⁾], ein 7-, ein 2-Hydrat und das Anhydrid; von sekundärem Na-Arsenat haben wir neben 12-, 7-Hydrat und Anhydrid abweichend die 5-Hydrat- und 1-Hydratstufe festgestellt. Auch an den sekundären Na-Salzen beschränkt sich, ähnlich wie bei den Tertiärsalzen, die Analogie (und Isomorphie) auf die höchsten Hydratstufen (12- und 7- H_2O), während mit ab-

¹⁾ H. v. SANDEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1919), 126.

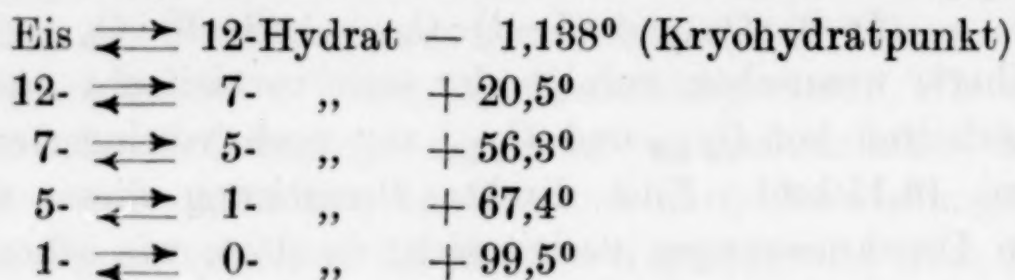
²⁾ W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1919), 11.

³⁾ D. L. HAMMICK, H. K. GOADBY u. H. BOOTH, Journ. chem. Soc. London 117 (1920), 1589.

nehmender Wasserbeladung die individuellen Einflüsse des HPO_4'' - und des HAsO_4'' -Ions unter Ausbildung unterschiedlicher Hydratformen in den Vordergrund treten.

C. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Löslichkeitspolytherme des Systems $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde im gesamten Gebiet zwischen Kryohydratpunkt und Siedepunkt gesättigter Lösung aufgenommen; sie besteht aus 6 Ästen, den stabilen Existenzgebieten der Bodenkörper Eis, 12-, 7-, 5-, 1-Hydrat und Anhydrid mit den fünf stabilen Umwandlungspunkten



und dem weiteren metastabilen Übergangspunkt $5- \rightleftharpoons 0\text{-Hydrat}$ bei $+68,0^\circ$, indem das Anhydrid unterhalb seiner Stabilitätsgrenze außerordentlich stark zur Ausbildung metastabiler Systeme neigt. Der bisher unbekannte, zwischen rund 67° und 99° stabile, röntgenographisch gegenüber den anderen Hydratstufen charakterisierte Bodenkörper wurde durch Isolierung und Analyse und unabhängig nach dem Restkörperverfahren als Monohydrat sichergestellt. Ein Halbhhydrat, wie in jüngerer Literatur angegeben, existiert nicht. Die genannten Umwandlungspunkte konnten auf dem Wege der thermischen Analyse bestätigt werden mit Ausnahme desjenigen zwischen 1- und 0-Hydrat, der sich zufolge großer Reaktionsträgheit nach dynamischer Methode nicht fassen ließ. Aus den erkannten Zustandsverhältnissen ergaben sich Hinweise auf die Darstellung der einzelnen Hydratstufen aus wäßriger Lösung.

2. Der tensimetrische Abbau des 12-Hydrates führt in ausgeprägtem Treppenverlauf über das 7- zum 5-Hydrat und von dort direkt zum Anhydrid ($12- \rightleftharpoons 7\text{-H}_2\text{O}$: 10 mm bei $13,8^\circ$; $7- \rightleftharpoons 5\text{H}_2\text{O}$: 10 mm bei $24,7^\circ$; $5- \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$: 10 mm bei $31,9^\circ$), ohne die Monohydratstufe zu durchlaufen; ebenso wird Anhydrid, das Monohydrat überspringend, unmittelbar zum 5-Hydrat und von da weiter zum 7- und 12-Hydrat reversibel unter den gleichen 10 mm-Temperaturen aufgewässert.

Nur an Systemen, die zufolge ihrer Vorgeschichte im Existenzgebiet des Monohydrates, d. h. oberhalb $67,5^\circ$, bereits Anteile oder Keime des letzteren enthalten, läßt sich die Zersetzung von 5-Hydrat zu Monohydrat (10 mm bei rund $29,6^\circ$; 12 mm bei $31,9^\circ$) verwirk-

lichen; Monohydrat wird unter gleichen Bedingungen, also umkehrbar, durch Wasserdampf in Pentahydrat übergeführt.

Innerhalb des Teilsystems 5-/1-/0-Hydrat läßt sich für den Vorgang $1 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ die relative Lage seiner isothermen Drucke bzw. seiner isobaren Temperaturen aus den gewonnenen Daten der Reaktionen $5 \rightleftharpoons 1\text{-H}_2\text{O}$ und $5 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ in der Reihenfolge $p_{5/1} > p_{5/0} > p_{1/0}$ ($t = \text{konst.}$) bzw. $t_{5/1} < t_{5/0} < t_{1/0}$ ($p = \text{konst.}$) erkennen. Auf der gleichen experimentellen Grundlage berechnen sich thermodynamisch für den Prozeß $1 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ 42° bzw. 39° als 10 mm-Temperaturen. Praktisch unterliegt der isobare Abbau des 1-Hydrates zum Anhydrid außergewöhnlichen Reaktionshemmungen, denen zufolge die angenähert gemessene Zersetzungstemperatur (10 mm) von etwa 48° wesentlich zu hoch liegen dürfte. Andere denkbare Ursachen dieser Diskrepanzen werden diskutiert. Es gelang nicht, Anhydrid aus dem Dampfraum zu Monohydrat aufzubauen.

3. An gesättigter 12-Hydratlösung sowie an den Zersetzungsreaktionen

$12 \rightleftharpoons 7\text{-H}_2\text{O}$; $7 \rightleftharpoons 5\text{-H}_2\text{O}$; $5 \rightleftharpoons 1\text{-H}_2\text{O}$ und $5 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ wurden p - t -Kurven aufgenommen; sie ließen geeignete Dampfdruckpuffersysteme auffinden zur Darstellung eines formelgerechten 7-Hydrates ($\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}$) und 5-Hydrates ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}$).

4. Aus den Tensionswerten der genannten Stufenreaktionen lassen sich deren Hydratationswärmen Q_0 , bezogen auf 1 Mol H_2O , angenähert zu folgenden Größen berechnen:

$12 \rightleftharpoons 7\text{-Hydrat}$: 12,05 kcal; $7 \rightleftharpoons 5\text{-H}_2\text{O}$: 12,55 kcal; $5 \rightleftharpoons 1\text{-H}_2\text{O}$: 12,75 kcal; $5 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$: 12,83 kcal. Für den Vorgang $1 \rightleftharpoons 0\text{-H}_2\text{O}$ ermittelt sich daraus indirekt der ungefähre Wert von 13,2 kcal.

Für alle großzügige, dem einen von uns (H.) gewährte Förderung und Unterstützung danken wir verbindlichst dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Professor Dr. A. SIMON, der Jahrhundertstiftung an der Technischen Hochschule Dresden sowie der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts.

Der Gesellschaft von Förderern und Freunden der Technischen Hochschule Dresden sind wir wieder für die Bewilligung apparativer Hilfsmittel zu angelegentlichem Dank verpflichtet.

Dresden, Technische Hochschule, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie, Mai 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1937.

Über die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in Salzsäure durch Pyridinderivate

Von ERNST JENCKEL und FRITZ WOLTMANN¹⁾

Mit 3 Abbildungen im Text

1. Einleitung

Gewisse Stoffe, im folgenden Gifte genannt, besitzen die Eigenschaft, die Auflösung von Metallen in Säuren bereits in geringer Konzentration sehr stark zu hemmen, ohne die Auflösung der Metalloxyde nennenswert zu beeinflussen. Es ist in den letzten 15 Jahren eine große Zahl Patente²⁾ bekannt geworden, in denen diese Stoffe wegen der Vorteile, die ihre Anwendung bietet, als sogenannte Sparbeizen für das Beizen von Eisen vorgeschlagen wurden. Die meisten derartigen Gifte stellen organische Basen oder positiv geladene Kolloide dar. Als besonders wirksam erwiesen sich heterocyclische Stickstoffbasen der Pyridinreihe.

Um eine genauere Vorstellung von dem Mechanismus der Giftwirkung zu erlangen, bestimmten E. JENCKEL und E. BRÄUCKER³⁾ die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in Salzsäure bei Zusatz von β -Naphthochinolin in Konzentrationen von 0,01—2 Millimol/Liter. Die Auflösungsgeschwindigkeit fällt mit wachsender Giftkonzentration erst steil, dann flacher ab. In ganz ähnlicher Weise sinkt die sich nach einiger Zeit einstellende konstante Stromstärke bei kathodischer Polarisierung mit wachsender Giftkonzentration.

Da nach der Lokalelementtheorie die Metallauflösung in dem Maße stattfindet wie örtliche galvanische Ströme, Lokalströme, zwischen dem anodisch wirksamen Grundmetall und den kathodisch wirksamen edleren Beimengungen fließen, wurde vermutet, daß in gleicher Weise, wie bei kathodischer Polarisierung in gifthaltiger Säure die Stromstärke herabgesetzt wird, auch die Stärke der Lokalströme und damit die Metallauflösung vermindert wird. Offenbar bewirkt

¹⁾ Gekürzte Dissertation von FRITZ WOLTMANN, Berlin 1937, 29 S.

²⁾ H. PIRAK u. W. WENZEL, Korros. u. Metallschutz 10 (1934), 29 (Zusammenstellung).

³⁾ E. JENCKEL u. E. BRÄUCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1935), 249.

der Strom in beiden Fällen eine Elektrolyse des Giftchlorhydrates. Das Gift wird auf den Lokalkathoden entladen und abgeschieden. Die damit verbundene Verkleinerung der Kathodenfläche bewirkt einen zusätzlichen Widerstand und damit eine Verminderung der Stromstärke. Andererseits wird das abgeschiedene Gift sich in der umgebenden Säure je nach seiner Lösungsgeschwindigkeit verschieden schnell wieder auflösen. Es wird sich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden entgegengesetzt gerichteten Vorgängen einstellen, dem ein konstanter Widerstand und infolgedessen eine konstante Stromstärke bzw. Auflösungsgeschwindigkeit entspricht.

Es erschien zweckmäßig, die am β -Naphthochinolin gewonnene Vorstellung an einer größeren Zahl von Stoffen zu überprüfen und mit neuen Versuchen zu stützen. In der vorliegenden Arbeit werden Messungen mitgeteilt, die mit einer Reihe von Derivaten des Pyridins, Chinolins und Acridins ausgeführt wurden. Es wurde insbesondere bestimmt:

1. Die Hemmung der Auflösung des Aluminiums in 3 n-Salzsäure bei 25°, jedoch nur in den beiden Giftkonzentrationen von 0,3 und 3 Millimol/Liter. Die Auflösungsgeschwindigkeit nach Zusatz dieser Gifte ist sehr verschieden und beträgt zwischen 90% und weniger als 1% der Auflösungsgeschwindigkeit in unvergifteter Säure.

2. Die Herabsetzung des Stromes bei kathodischer Polarisation in vergifteter Lösung. Es ergab sich eine gute Parallelität zwischen der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit und der Herabsetzung des Polarisationsstromes. Allerdings sind diese beiden Werte nicht einfach proportional.

3. Die Lösungsgeschwindigkeit der festen Chlorhydrate. Diese Versuche wurden angestellt, weil nach der bei JENCKEL und BRÄUCKER vertretenen Anschauung die Lösungsgeschwindigkeit, wenn auch nicht ausschließlich, so doch an erster Stelle für die verschiedene Wirksamkeit der Gifte verantwortlich sein sollte. Diese Messungen zeigten insofern Übereinstimmung mit der Theorie, als solche Gifte, welche die Auflösung des Aluminiums stark hemmen, sich auch durch eine geringe Lösungsgeschwindigkeit ihrer Chlorhydrate auszeichnen. Für Gifte mittlerer Wirksamkeit gilt eine solche Beziehung aber nicht; diese zeigen vielmehr keinen Zusammenhang mit der Lösungsgeschwindigkeit.

4. Die Dichten der Giftchlorhydrate und die Dichten einiger bei Zimmertemperatur fester Basen.

Schließlich werden noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die gegen die Entstehung der Schutzschicht nur durch Adsorption sprechen und ferner solche, die die Gültigkeit der zugrunde liegenden Anschauung, der Lokalelementtheorie, bestätigen.

2. Der Einfluß von Pyridin-, Chinolin- und Acridinderivaten auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in 3 n-Salzsäure

a) Ergebnisse: Wie zu erwarten, zeigen die verschiedenen Basen recht verschiedene Wirksamkeit. In der folgenden Übersicht (Tabelle 1) sind die Giftwirkungen der Zusätze, nach steigender Giftigkeit in 3 millimolarer Lösung geordnet, angegeben. Die Auflösungsgeschwindigkeiten berechneten wir als Mittelwert aus im allgemeinen je zwei Einzelbestimmungen. Die Gifte wurden in zwei verschiedenen Konzentrationen zugesetzt, 0,3 Millimol/Liter und 3 Millimol/Liter. Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen in 0,3 millimolarer Lösung $\pm 3,4\%$ und in 3 millimolarer Lösung $\pm 1,5\%$, vermindern sich also beträchtlich mit der Giftwirkung. Die Tabelle enthält die beiden Einzelbestimmungen, das Mittel daraus und die Giftigkeit. Als Maß für die Giftigkeit dient das Verhältnis aus der Auflösungsgeschwindigkeit dv/dz in einer Säure mit der Giftkonzentration c und in unvergifteter Säure: $(dv/dz)_c/(dv/dz)_0$. Dieser Wert gibt mit 100 multipliziert die der Giftkonzentration c entsprechende Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Prozenten an. dv/dz ist in Kubikzentimeter Wasserstoff pro Minute und 2 cm^2 Aluminiumoberfläche angegeben (umgerechnet auf 0° und 760 mm Quecksilber).

Mit Hilfe der gemessenen Werte lassen sich nach der von JENCKEL und BRÄUCKER¹⁾ am β -Naphthochinolin entwickelten Formel:

$$\frac{(dv/dz)_c}{(dv/dz)_0} = \frac{1}{1 + a[c + \zeta(1 - e^{-ac})]}$$

die Giftwirkungen für andere Konzentrationen berechnen. Die a - und ζ -Werte sind in Tabelle 1 mit angeführt. ζ stellt den Betrag dar, um den die Konzentration des Giftes wegen der ständigen Auflösung der Schicht in der Nähe der Kathode höher ist als in der übrigen Lösung. Der Faktor $(1 - e^{-ac})$ soll nur bei sehr kleinen Giftkonzentration unter 0,1 Millimol und dementsprechend sehr geringer Bedeckung der Kathode die Erhöhung ζ verschwinden lassen und kann im allgemeinen vernachlässigt werden. Über die Bedeutung der Konstanten a vgl. S. 247.

¹⁾ E. JENCKEL u. E. BRÄUCKER, l. c., S. 264.

Tabelle 1

Gift	3 Millimol/Liter			0,3 Millimol/ Liter			a	ζ
	$\frac{(dv/dz)}{(dv/dz)_0}$	$\frac{dv}{dz}$ (Mittel)	$\frac{dv}{dz}$	$\frac{(dv/dz)}{(dv/dz)_0}$	$\frac{dv}{dz}$ (Mittel)	$\frac{dv}{dz}$		
Ohne Gift	1,00	2,41	2,50 2,32	1,00	2,49	2,57 2,41		
Piperidin	0,71	1,71	1,72 1,70	0,91	2,27	2,28 2,26	0,115	0,564
2-Oxychinolin	0,68	1,64	1,66 1,62	0,80	1,99	2,02 1,96	0,085	2,56
2-Picolin	0,635	1,53	1,56 1,50	0,77	1,92	1,99 1,84	0,102	2,58
Tetrahydrochinolin	0,627	1,51	1,55 1,47	0,767	1,91	1,94 1,88	0,108	2,53
2-Oxypyridin	0,623	1,50	1,53 1,47	0,80	1,99	2,08 1,90	0,134	1,56
2,4,6-Kollidin	0,602	1,45	1,47 1,43	0,817	2,04	2,11 1,96	0,166	1,03
2,6-Lutidin	0,60	1,45	1,46 1,43	0,725	1,81	1,84 1,78	0,106	3,26
Chinaldinsäure	0,60	1,45	1,46 1,43	0,657	1,64	1,67 1,60	0,052	9,86
3-Picolin	0,564	1,36	1,36 1,36	0,705	1,76	1,81 1,70	0,130	2,91
Pyridin	0,525	1,27	1,27 1,26	0,667	1,66	1,73 1,59	0,149	3,09
2-Aminochinolin	0,523	1,26	1,26 1,26	0,78	1,95	2,02 1,87	0,231	0,92
4-Oxypyridin	0,52	1,26	1,30 1,22	0,77	1,91	2,00 1,82	0,231	0,99
2-Aminopyridin	0,503	1,21	1,25 1,17	0,707	1,76	1,77 1,75	0,215	1,64
Chinolin	0,502	1,21	1,23 1,19	0,61	1,52	1,54 1,51	0,134	4,49
2-Methylchinolin	0,455	1,10	1,10 1,09	0,64	1,60	1,63 1,56	0,235	2,09
8-Methylchinolin	0,446	1,08	1,09 1,06	0,576	1,43	1,45 1,42	0,186	3,71
8-Oxychinolin	0,444	1,07	1,08 1,06	0,582	1,45	1,46 1,44	0,194	3,44
Chinolinchlormethyl	0,324	0,78	0,78	0,517	1,27	1,29	0,426	1,98
9-Phenylacridin	0,032	0,077	0,077	0,054	0,137	0,137	4,59	3,52
β-Naphthochinolin	0,026	0,063	0,063	0,456	1,14	1,14	3,07	0,14
Acridin	0,012	0,028	0,028	0,023	0,056	0,056	14,86	2,58
2-Phenylchinolin	0,00084	0,0021	0,0021	0,62	1,54	1,54	440,3	-0,3
8-Aminochinolin	1,957	4,72	4,64 4,79	2,005	4,99	5,21 4,78		

Die hier nicht wiedergegebene graphische Darstellung zeigt die bekannte Form der Hemmungskurven. Mit wachsender Giftkonzentration fällt dv/dz anfangs ziemlich steil von 100% ab, bei höheren Giftkonzentrationen aber sehr viel flacher. Die Reihenfolge der Gifte nach ihrer Giftwirkung ist in beiden Konzentrationen

annähernd gleich. Größere Abweichungen zeigen nur 2-Phenylchinolin und 2-Aminochinolin derart, daß diese Gifte in Vergleich zu den übrigen in 3-millimolarer Lösung erheblich wirksamer als in 0,3-millimolarer Lösung sind. Namentlich 2-Phenylchinolin hemmt in 3-millimolarer Konzentration außerordentlich stark. Versucht man die von uns gemessenen Gifte nach ihrer Giftigkeit einzuteilen, so erhält man etwa 2 Gruppen. Eine größere Gruppe umfaßt Gifte mittlerer Giftigkeit mit einer durchschnittlichen Hemmung von rund 50% in 3-millimolarer Lösung. Ihr gegenüber steht eine kleine Gruppe stark wirksamer Gifte, welche die Auflösung des Aluminiums um mehr als 90% vermindern.

Eine eigenartige, im einzelnen nicht geklärte Wirkung zeigt 8-Aminochinolin, indem es sowohl in 0,3- als auch in 3-millimolarer Konzentration die Auflösung von Aluminium etwa auf das doppelte beschleunigt. Orientierende Versuche zeigten, daß die Auflösung von Zink und Eisen durch 8-Aminochinolin jedoch gehemmt wird. Die beschleunigende Wirkung beschränkt sich also auf die Auflösung des Aluminiums. Offenbar handelt es sich um eine ganz spezifische Wirkung des 8-Aminochinolins auf das Aluminium, die bei dem Versuch einer allgemeinen Erklärung der Sparbeizenwirkung zunächst als Sonderfall herauszunehmen ist. Es möge in diesem Zusammenhang auf ein ähnliches Verhalten der Handelssparbeize Adacid hingewiesen werden, welche die Auflösung des Aluminiums und Eisens in Säuren sehr stark hemmt, die des Zinks jedoch beschleunigt.

b) Experimentelles: Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in 3 n-Salzsäure wurde volumetrisch durch Messung des in der Minute entwickelten Wasserstoffs dv/dz bestimmt. Das Aluminium entstammte dem gleichen Material, einem hart gewalzten Aluminiumblech von 1 mm Stärke, das bereits JENCKEL und BRÄUCKER für ihre Messungen anwendeten. Der Reinheitsgrad des Aluminiums beträgt 99,5—99,8%. An edleren Verunreinigungen enthält es Silicium und Eisen.

JENCKEL und BRÄUCKER beobachteten, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in der Nähe der Oberflächen sowohl in unvergifteter als auch in vergifteter Säure auf einen Maximalwert ansteigt, und sich dann auf einen längere Zeit konstanten, etwas niedrigeren Wert in den mittleren Teilen des Aluminiumbleches einstellt. dv/dz wurde deshalb im mittleren, praktisch linear verlaufenden Kurventeil gemessen. Vor jeder Messung wurden

300 cm³ Wasserstoff entwickelt. Die Wasserstoffentwicklung fand dann in den ursprünglich mittleren Bezirken des Bleches statt. Zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit wurden weitere 50 cm³ Wasserstoff entwickelt.

Für fast alle Versuche wurde ein und dieselbe, einem großen Vorrat entnommene Salzsäure verwandt. Die käuflich erworbenen Gifte wurden umkristallisiert bzw. im Vakuum fraktioniert. 2-Phenylchinolin¹⁾ und Chinolinchlormethylat²⁾ wurden von uns synthetisch hergestellt. Eine Reduktion der Gifte während der Auflösung des Aluminiums scheint nicht stattzufinden³⁾, denn Pyridin und Chinolin erwiesen sich nicht unbedeutend wirksamer als ihre Hydroverbindungen Piperidin und Tetrahydrochinolin.

Zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit wurde die Meßanordnung von JENCKEL und BRÄUCKER verwendet. Über sie ist in allen Einzelheiten schon früher berichtet worden⁴⁾. Bei sehr lange dauernden Messungen ließen sich in dieser Anordnung Kantenanfressungen, die immer eine beträchtliche Erhöhung der Wasserstoffentwicklung bedingen, nicht vermeiden. Für sehr starke Gifte mußte die Methode deshalb derart abgeändert werden, daß 275 cm³ der vor jeder Messung entwickelten 300 cm³ Wasserstoff zunächst in unvergifteter Säure entwickelt wurden, dann erst das Gift zugesetzt, und nach Entwicklung weiterer 25 cm³ die eigentliche Messung in der Bürette vorgenommen wurde. Kantenanfressungen wurden so vermieden und auch die Meßdauer wurde ganz erheblich abgekürzt. Die in dieser Anordnung beobachteten Werte stimmen nahezu innerhalb der Fehlergrenze mit jenen überein, die die vorher angegebene Methode ergab, z. B. verminderte β -Naphthochinolin in 0,3-millimolarer Konzentration die Auflösungsgeschwindigkeit von 100% auf 45,6%, statt 42,5%, wie früher gefunden wurde.

3. Konstitution und Giftwirkung

Im folgenden soll versucht werden, die Giftwirkung mit der Konstitution der Gifte in Zusammenhang zu setzen. Vergleichende quantitative Angaben in dieser Richtung liegen nur sehr wenige vor und diese beschränken sich zudem, von Messungen A. SIEVERTS und P. LUEG's⁵⁾ abgesehen, auf die Auflösung von Eisen in Schwefel-

¹⁾ O. DOEBNER u. W. v. MILLER, Ber. 16 (1883), 1665.

²⁾ E. OSTERMEYER, Ber. 18 (1885), 593.

³⁾ A. LADENBURG, Lieb. Ann. 247 (1888), 51.

⁴⁾ E. JENCKEL u. E. BRÄUCKER, l. c., S. 256.

⁵⁾ A. SIEVERTS u. P. LUEG, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 193.

säure. Quantitative Bestimmungen der Giftwirkung von Pyridin-, Chinolin- und Acridinderivaten auf die Auflösung von Eisen in Schwefelsäure nahmen F. H. RHODES und W. E. KUHN¹⁾ vor. SIEVERTS und LUEG untersuchten insbesondere eine Reihe Alkaloide und CH. A. MANN, B. E. LAUER und CL. T. HULTIN²⁾ stellten Messungen mit aliphatischen und aromatischen Aminen an. Die von diesen Autoren gefundenen Regelmäßigkeiten lassen sich natürlich nicht ohne weiteres auf die Auflösung von Aluminium in Salzsäure übertragen, da ihnen ein anderes Metall und, das erscheint uns wichtiger, da bei fast allen Messungen nicht Salzsäure, sondern Schwefelsäure als Lösungsmittel diente. Die Reihenfolge der Gifte hinsichtlich ihrer Giftwirkung ist deshalb auch bei RHODES und KUHN oft eine andere als bei uns.

In der Reihe Pyridin, Chinolin und Acridin nimmt die Giftwirkung, namentlich vom Chinolin zum Acridin mit der Ringzahl erheblich zu; denn Pyridin und Chinolin zeigen nur mäßige Wirksamkeit, Acridin dagegen bereits in 0,3-millimolarer Konzentration bedeutende. Von den Isomeren Acridin und β -Naphthochinolin erwies sich das symmetrisch gebaute Acridin als wirksamer. RHODES und KUHN beobachteten einen regelmäßigen Anstieg der Giftwirkung mit der Kernzahl. Eine Phenylgruppe im 2-Phenylchinolin erhöht die Giftwirkung des Chinolins ganz beträchtlich, jedoch setzt eine Phenylgruppe im 9-Phenylacridin die Giftwirkung des Acridins etwas herab. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß die drei und vierkernigen Systeme sehr viel wirksamer sind als solche, die nur ein oder zwei Kerne enthalten. Demgegenüber tritt der Einfluß der Substitution von Methyl-, Amino-, Oxy- und Carboxylgruppen, der im folgenden betrachtet werden soll, weit zurück.

Innerhalb der Reihe der schwach wirkenden Gifte sind die Methylderivate des Pyridins beträchtlich unwirksamer als das Pyridin und zwar sinkt die Giftwirkung in der Reihe Pyridin, 3-Picolin, 2,6-Lutidin, 2-Picolin, 2,4,6-Kollidin, also offenbar mit der Anzahl substituierter Methylgruppen. Die Bedeutung, die der Stellung des Substituenten zukommt, ergibt sich aus der geringeren Wirksamkeit des 2-Picolins gegenüber dem isomeren 3-Picolin. Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in Schwefelsäure nimmt nach RHODES und KUHN in 10-millimolarer Giftkonzentration mit

¹⁾ F. H. RHODES u. W. E. KUHN, Ind. Eng. chem. 21 (1929), 1066.

²⁾ CH. A. MANN, B. E. LAUER u. CL. T. HULTIN, Ind. Eng. chem. 28 (1936), 159, 1048.

der Zahl der Methylgruppen regelmäßig zu, in 100-millimolarer Lösung ist die Wirkung allerdings unregelmäßiger. Die Methyl-derivate des Chinolins, 2- und 8-Methylchinolin zeigen überraschenderweise eine etwas erhöhte Sparbeizenwirkung gegenüber Chinolin.

Besonders wirkungserhöhend erwiesen sich die in den quarternären Basen unmittelbar an den Ringstickstoff gebundenen Alkylreste, wie es das Beispiel des Chinolinchlormethylates zeigt. Hydrierung des Pyridinkerns vermindert andererseits, wie die Werte für Piperidin und Tetrahydrochinolin dartun, die Wirksamkeit nicht unbedeutend. SIEVERTS und LUEG fanden für die Auflösung von Eisen in Salzsäure ebenfalls eine verminderte Giftwirkung, während RHODES und KUHN für die Auflösung in Schwefelsäure eine erhöhte Wirksamkeit des Piperidins gegenüber Pyridin angeben. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß nicht nur die Metalle, sondern vor allem die Verschiedenheit der Säuren das abweichende Verhalten der Gifte bedingt. Vergleicht man weiterhin die Giftwirkung der sekundären Basen (Piperidin, Tetrahydrochinolin) mit der der tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) und der quarternären Basen (Chinolinchlormethylat), so beobachtet man eine Zunahme der Giftwirkung von den sekundären über die tertiären zu den quarternären Basen. Diese Beobachtung wurde von MANN, LAUER und HULTIN auch an aliphatischen und aromatischen Aminen gemacht.

Eine Aminogruppe in 2-Stellung zum Ringstickstoff erhöht sowohl im Pyridin als auch im Chinolin die Giftwirkung, allerdings erst in Konzentration über 3 Millimol/Liter. Bei kleinen Konzentrationen sind sie unwirksamer. Oxy- und Carboxylgruppen in 2-Stellung setzen andererseits die Giftwirkung des Pyridins und Chinolins erheblich herab. Es zeigt sich auch hier wieder die Bedeutung der Stellung des Substituenten; denn im 8-Oxychinolin und im 4-Oxypyridin (ab 3 Millimol) erhöht die Oxygruppe die Wirksamkeit.

Es besteht also offenbar ein gewisser Zusammenhang zwischen Konstitution und Giftwirkung. Die Beziehungen sind jedoch sehr verwickelt. Der Art, Zahl und namentlich der Stellung der Substituenten kommt erhebliche Bedeutung zu. Eine allgemeine quantitative Beziehung zwischen Giftwirkung und Molekulargewicht, wie sie RHODES und KUHN behaupten, die sich allerdings auf die Konzentration 10 Millimol beschränkt und für 100 Millimol nicht mehr gilt, fanden wir für die Hemmung der Auflösung von Aluminium in Salzsäure nicht. Dem widerspricht auch die verschiedene Wirksamkeit

isomerer Verbindungen und die mit der Konzentration manchmal recht verschieden ansteigende Wirksamkeit einiger Gifte. Darüber hinaus scheint die Reihenfolge der Gifte in Salzsäure und in Schwefelsäure etwas verschieden zu sein. Über den Mechanismus der Hemmung gestatten diese konstitutionellen Einflüsse wohl kaum eine Aussage zu machen.

4. Kathodische Polarisation in gifthaltiger 3 n-Salzsäure

a) Ergebnisse: Polarisiert man kathodisch mit konstanter Klemmenspannung, so nimmt der Strom in unvergifteter Säure mit der Zeit nur sehr wenig ab und erreicht bald einen Grenzwert i_0 . In vergifteter Säure dagegen fällt die Stromstärke in der von JENCKEL und BRÄUCKER beschriebenen Weise zunächst rasch, dann langsamer auf einen konstanten Grenzwert i_∞ ab. Diese Grenzwerte liegen um so tiefer, je höher die Giftkonzentration ist. Die Stromstärke sinkt mit wachsender Giftkonzentration in ähnlicher Weise wie die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums. Auch die Lokalströme, die die Entwicklung des Wasserstoffs an Metallen in einer Säure bedingen, sollten durch Gifte gehemmt werden.

Es wurde nun untersucht, wie stark die von uns verwendeten Gifte in 1-millimolarer Konzentration den Polarisationsstrom in

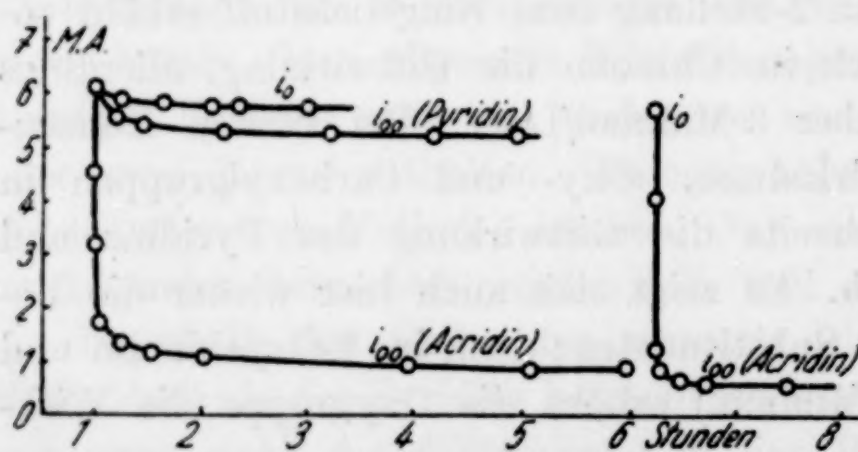


Abb. 1. Die Abnahme des polarisierenden Stroms mit der Zeit und nach Stromunterbrechung

3 n-Salzsäure mit der Zeit absinken lassen. Die Klemmenspannung betrug stets 2 Volt. Für zwei Extremfälle, Pyridin und Acridin sind die entsprechenden Kurven in Abb. 1 wiedergegeben. Die Kurven aller übrigen Gifte verlaufen ähnlich. Auf ihre Wiedergabe kann verzichtet werden. In Tabelle 2 sind die gemessenen Werte für i_0 und i_∞ angegeben. Als Maß für die Herabsetzung des Stromes dient der Quotient i_∞/i_0 .

Um die Wirkung der Gifte auf die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Herabsetzung des Stromes bei kathodischer Polarisation vergleichen zu können, sind in Abb. 2 die Größen $(dv/dz)_1/(dv/dz)_0$ und i_∞/i_0 gegeneinander aufgetragen. Die Werte $(dv/dz)_1/(dv/dz)_0$

sind aus den Ergebnissen in 0,3- und 3-millimolarer Lösung berechnet (vgl. S. 238) und ebenfalls in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Gift	Milliamp. i_0	Milliamp. i_∞	$\frac{i_\infty}{i_0}$	$\frac{(dv/dz)_1}{(dv/dz)_0}$
8-Aminochinolin	6,12	6,15	1,005	2,00
Piperidin	5,34	4,76	0,89	0,85
2-Oxychinolin	5,39	4,31	0,80	0,77
2,4,6-Kollidin	5,69	5,58	0,98	0,75
2-Oxypyridin	5,89	5,65	0,96	0,74
2-Picolin	5,79	5,31	0,915	0,73
Tetrahydrochinolin . . .	5,43	5,22	0,96	0,72
2-Aminochinolin	5,97	5,36	0,90	0,69
2,6-Lutidin	5,6	4,38	0,78	0,69
4-Oxypyridin	5,39	4,44	0,82	0,68
3-Picolin	5,57	4,67	0,84	0,66
Chinaldinsäure	5,42	4,4	0,81	0,64
2-Aminopyridin	5,53	4,67	0,84	0,64
Pyridin	5,78	5,22	0,90	0,62
2-Methylchinolin	5,49	4,5	0,82	0,58
Chinolin	6,15	5,34	0,87	0,57
8-Oxychinolin	5,77	5,13	0,89	0,54
8-Methylchinolin	5,87	5,11	0,87	0,53
Chinolinechlormethyl . .	4,97	4,03	0,81	0,45
β -Naphthochinolin . . .	5,41	2,92	0,54	0,17
9-Phenylacridin	4,72	0,79	0,17	0,046*
2-Phenylchinolin	5,7	3,27	0,57	0,026*
Acridin	5,78	0,81	0,14	0,016
Gelatine**	2,9	2,02	0,70	—

* Experimentell bestimmt.

** 0,5 g in 200 cm³ 1 n-Salzsäure.

Die Punkte ordnen sich mit einiger Streuung um eine Kurve derart, daß Gifte, welche die Auflösung des Aluminiums stark hemmen, auch den Polarisationsstrom stark vermindern und daß solche, die nur geringe Sparbeizenwirkung zeigen, auch den Polarisationsstrom nur wenig herabsetzen. Diese Parallelität ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Stärke der die Auslösung bedingenden Lokalströme in ganz analoger Weise durch die Gifte herabgesetzt wird, wie die des Polarisationsstromes.

Die Beziehung zwischen den Werten $(dv/dz)_1/(dv/dz)_0$ und i_∞/i_0 ist keineswegs proportional, wie man es zunächst erwarten sollte. Diese Nichtproportionalität ist auf die ungenügende Wiedergabe eines natürlichen Lokalelementes durch das Modell zurückzuführen. Der Widerstand des Lokalstromes wird nämlich fast nur durch die Elektrolytschicht in der Nähe der Lokalkathode bedingt. Wird z. B. die Kathode durch Giftabscheidung zur Hälfte bedeckt, so sinkt der

Lokalstrom auf fast die Hälfte. Im Modellversuch bei kathodischer Polarisation bildet der Elektrolyt in der Nähe der Kathode nur einen Teil des Gesamtwiderstandes. Daher wird bei halber Bedeckung

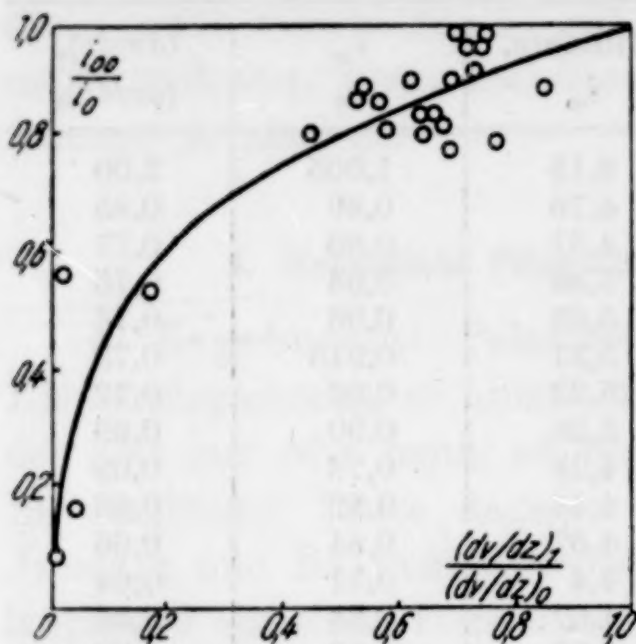


Abb. 2. Die Abnahme der Strom-Grenzwerte in Abhängigkeit von der Giftwirkung

der Kathode der Strom nicht auf die Hälfte, sondern weit weniger stark herabgesetzt. Gerade das aber wird beobachtet, wie Abb. 2 zeigt.

Es wird also die Ansicht vertreten, daß die Herabsetzung des Lokalstromes durch eine Erhöhung des Übergangswiderstandes zwischen Kathode und Lösung verursacht wird. Verschiedene Forscher¹⁾ weisen darauf hin, daß zwischen Giftwirkung und Wasserstoffüberspannung ein derartiger Zusammenhang besteht, daß mit Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit eine Erhöhung der

Wasserstoffüberspannung parallel geht. Die beobachteten Werte der Erhöhung der Überspannung werden jedoch recht verschieden angegeben. Wenn, wie wir glauben, eine Erhöhung des Potentials gar nicht erfolgt und die scheinbar gemessene Erhöhung tatsächlich nur ein Maß des Widerstandes der Schutzschicht ist, so wäre das unterschiedliche Ergebnis in den verschiedenen Versuchsanordnungen ganz verständlich. Es würde dann eben nur der Widerstand der Schutzschicht einen größeren oder kleineren Teil des Gesamtwiderstandes ausmachen.

b) Experimentelles: Die verwendete Kupferkathode hatte eine freie Fläche von nur $0,2 \times 2 \text{ mm}^2$. Sie bestand aus einem ausgewalzten Kupferstreifen, der mit Schellack in ein U-förmig umbogenes Glasrohr eingekittet war. Die Elektrode tauchte mit der Fläche nach oben in ein mit 200 cm^3 3 n-Salzsäure gefülltes Becherglas. Wir verwendeten Kupfer statt Aluminium als Elektrodenmaterial, weil dieses von der Säure weniger angegriffen wird und sich so eine erhebliche Veränderung der Elektrodenoberfläche während der Messung vermeiden ließ und ferner, da anzunehmen ist, daß die

¹⁾ E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHELIE u. B. Y. MC CARTHY, Ind. Eng. Chem. 20 (1928), 882; J. C. WARNER, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 55 (1929), 287; A. SIEVERTS u. P. LUEG, l. c.

Lokalkathoden, die die Auflösung des Aluminiums bedingen, aus einem anderen edleren Metall bestehen als das Grundmetall. Als Bezugselektrode wählten wir eine Wasserstoffelektrode in der Form einer großen platinieren Platinnetzelektrode, die durch Heber über ein gleichfalls mit 3 n-Salzsäure gefülltes Zwischengefäß mit dem Kathodenraum verbunden war. Das Potential der Wasserstoffelektrode, in der üblichen Weise mit einem Heber durch Kompensation gemessen, änderte sich um weniger als 2 Millivolt. Die Spannung wurde mit einer Potentiometerschaltung auf stets $2 \pm 0,01$ Volt gehalten. Zur Zeit 0 wurde der Strom geschlossen und die Stromstärke so lange in passenden Zeitabständen bei etwa 18° an einem Milliampereometer abgelesen, bis ein konstanter Strom erreicht war. In dieser Weise wurde in unvergifteter Säure zunächst i_0 gemessen, dann die abgewogene Menge Gift der Säure im Kathodenraum zugesetzt und der Abfall des Stromes bis zur Erreichung des Grenzwertes i_∞ verfolgt. Die Elektrodenfläche wurde vor jeder Messung abgeschliffen, poliert und mit Alkohol gereinigt.

3. Giftwirkung und Lösungsgeschwindigkeit der Chlorhydrate in 3 n-Salzsäure

a) Ergebnisse: Die Annahme einer elektrolytisch abgeschiedenen Schutzschicht führte zu der anfangs schon erwähnten Formel:

$$\frac{(dv/dz)_c}{(dv/dz)_0} = \frac{1}{1 + a[c + \zeta(1 - e^{-ac})]}$$

Die Giftwirkung verschiedener Stoffe hängt also bei gleicher Giftkonzentration vor allem von der Größe der Konstanten a ab, und zwar ist a um so größer, je kleiner die Auflösungsgeschwindigkeit ist. Mit a ist der Wert $k_1 \cdot i_0 / k_2' \cdot q_0$ zusammengefaßt. Die Anfangsstromstärke i_0 , die nahezu mit dem in unvergifteter Lösung fließenden Strom identisch ist, ist für alle Gifte bei sonst gleichen Bedingungen konstant, ebenso q_0 , die Größe der Kathodenfläche. Die Konstante k_1 gibt die von dem Strom 1 Amp. in einer Minute bei einer Giftkonzentration von 1 Millimol/Liter abgeschiedene Giftmenge an und ändert sich nur unerheblich mit der Natur des Giftes, da alle Neutralsalze fast gleich stark dissoziiert sind und die Beweglichkeiten der Ionen keine erheblichen Unterschiede erwarten lassen. Nur die Konstante k_2' , die zahlenmäßig gleich der in einer Minute bei einer bedeckten Fläche von 1 cm^2 in Lösung gegangenen Giftmenge ist, ist in weitem Maße von der Natur des Giftes abhängig. Einer geringen Lösungsgeschwindigkeit sollte also ein hoher a -Wert und eine hohe Giftwirkung entsprechen. Daher wurde die

Lösungsgeschwindigkeit der festen Chlorhydrate in 3 n-Salzsäure experimentell bestimmt. Wir nahmen eine Schutzschicht aus den Chlorhydraten und nicht aus den Basen an, da im letzten Fall die Reihenfolge der Gifte bezüglich ihrer Giftwirkung in salzsaurer- und schwefelsaurer Lösung gleich sein sollte, was nicht zuzutreffen scheint (vgl. oben). Die Lösungsgeschwindigkeit ist in Tabelle 3 in Millimol/Minuten $\cdot 8,4 \text{ cm}^2$ angegeben. Die Werte liegen zwischen 4 Dezimalen verteilt. Tatsächlich zeigt sich, daß die als Sparbeizen stark wirkenden Gifte: Acridin, 2-Phenylchinolin, β -Naphthochinolin, 9-Phenylacridin eine sehr kleine Lösungsgeschwindigkeit ihrer Chlorhydrate zeigen. Jedoch darf man diesen Schluß nicht umkehren. Unter den Giften mittlerer Wirkung sind alle Werte der Lösungsgeschwindigkeit vertreten, so daß hier von irgendeiner Abhängigkeit nicht gesprochen werden kann. Das gilt auch, wenn man vom 2-Oxychinolin, das ja ein inneres Salz darstellt (Carbostyryl), und der Chinaldinsäure absieht. Für die Abhängigkeit der Werte i_∞/i_0 von der Lösungsgeschwindigkeit gilt wie zu erwarten, entsprechendes.

Über die Ursachen, weshalb die Gifte mittlerer Wirksamkeit keine Beziehung zu ihrer Lösungsgeschwindigkeit zeigen, lassen sich nur Vermutungen aufstellen; z. B. könnten sich an den Lokalkathoden

Tabelle 3

Gift	L' mg/Min.	L/M Millimol/Min. $8,3 \text{ cm}^2$	S_4^{22} (Chlorhydrat)	S_4^{23} (Base)
Piperidin	8	0,73	1,13	0,860
2-Oxychinolin	0,013	0,00028	1,39	—
2-Picolin	41	2,44	1,201	0,941
Tetrahydrochinolin	2,5	0,09	1,25	1,034
2-Oxypyridin	38	1,11	1,411	1,255*
2,4,6-Kollidin	7	0,34	1,20	0,908
2,6-Lutidin	20	1,26	1,175	0,932
Chinaldinsäure	0,26	0,005	—	—
3-Picolin	21	1,76	1,151	0,953
Pyridin	90,5	4,47	1,275	0,978
4-Oxypyridin	47	1,38	1,40	—
2-Aminopyridin	30,5	1,52	1,243	1,12*
Chinolin	44	1,62	1,258	1,09
2-Methylchinolin	14	0,42	1,281	1,054
8-Methylchinolin	23	0,73	1,27	1,068
8-Oxychinolin	16	0,34	1,408	1,263*
Chinolinchlormethyl	50	1,36	1,31	—
9-Phenylacridin	0,0054	0,000085	1,328	—
β -Naphthochinolin	0,0054	0,000098	1,328	1,25*
Acridin	0,036	0,00073	1,352	1,21*
2-Phenylchinolin	1,1	0,018	1,35	1,20*

nicht die festen Chlorhydrate, sondern konzentrierte, aber noch ungesättigte Lösungen abscheiden. Die Verdünnungsgeschwindigkeit dieser konzentrierten Lösungen kann natürlich nicht mit der Lösungsgeschwindigkeit der festen Salze verglichen werden. Oder aber es könnte in nächster Nähe der Kathode die Lösung alkalisch sein. Dann würden nicht die Lösungsgeschwindigkeiten der Chlorhydrate in Salzsäure, sondern die der freien Basen in alkalischer Lösung für die Giftwirkung maßgebend sein. Qualitative Versuche in dieser Richtung scheinen nicht im Widerspruch damit zu stehen. Freilich wäre dann ein unterschiedliches Verhalten der Gifte in verschiedenen Säuren nicht zu verstehen. Alle diese Deutungsversuche bleiben jedoch gegenwärtig unbefriedigend; es ist nicht unmöglich, daß ein ganz anderer, noch unbekannter Einfluß sich der Lösungsgeschwindigkeit überlagert.

Die Sättigungskonzentrationen einiger schwerlöslicher Gifte in 3 n-Salzsäure bei 25° wurden mit Hilfe ihres Brechungsindex im Pulfrichrefraktometer durch Vergleichen mit Lösungen bekannten Gehaltes refraktometrisch bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Sie ändern sich in gleichem Maße wie die Lösungsgeschwindigkeiten, was zu erwarten ist, wenn die Diffusionsgeschwindigkeiten gleich groß sind.

Tabelle 4

Gift	Sättigungskonzentration in 100 g 3 n-Salzsäure
Acridin	0,35
9-Phenylacridin	0,065
β -Naphthochinolin	0,065

b) Experimentelles: Die Lösungsgeschwindigkeit wurde gravimetrisch mittels einer Torsionswaage gemessen. Die Chlorhydrate wurde in einer Pastillenpresse in stets gleicher Weise auf Platindrahtnetz gepreßt, die Pastillen durch einen dünnen Platindraht mit der Torsionswaage verbunden und der Gewichtsverlust der Pastille in 3 n-Salzsäure mit der Zeit verfolgt. Die Pastillen hatten einen Durchmesser von 2,3 cm. Die Meßdauer wurde hinreichend kurz gewählt, so daß während der Auflösung die Oberfläche nicht wesentlich durch seitliche Anfressung verkleinert wurde und die Konzentration der Säure an Gift die Lösungsgeschwindigkeit nicht beeinträchtigen konnte. Das Säurevolumen betrug 200 cm³. Die mitgeteilten, gut reproduzierbaren Werte stellen Mittelwerte aus mehreren

Messungen bei Zimmertemperatur dar. Um aus den beobachteten Werten L' die wahre Lösungsgeschwindigkeit L zu finden, muß mit der Formel:

$$L = \frac{L'}{1 - s_1/s_2}$$

dem Auftrieb Rechnung getragen werden, wobei $s_1 = 1,045$ die Dichte der Salzsäure und s_2 die der Giftchlorhydrate bei 22° bedeutet.

Die verwendeten Chlorhydrate stellten wir derart her, daß wir die Gifte in Äthanol bzw. Äther lösten und in die Lösung unter Eiskühlung trockenen Chlorwasserstoff einleiteten. Die Chlorhydrate fielen dabei aus.

6. Giftwirkung und Dichte der Gifte

a) Ergebnisse: Setzt man die Dichten der flüssigen Basen oder der festen Chlorhydrate in Beziehung zur Giftwirkung, so erhält man überraschenderweise eine ziemlich glatte Kurve derart,

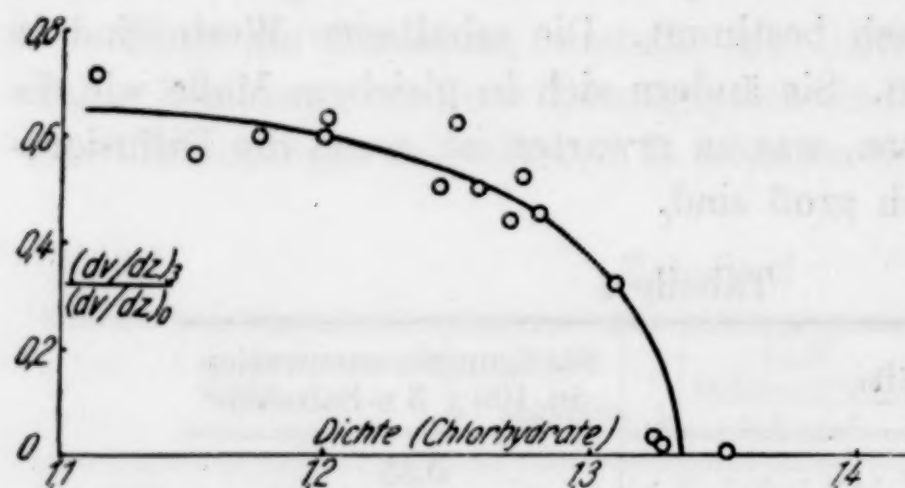


Abb. 3. Die Giftwirkung in Abhängigkeit von der Dichte der Chlorhydrate

daß mit steigender Dichte die Giftwirkung zunimmt. Nur die Oxyverbindungen fallen ganz heraus. Dasselbe gilt für die Kurve der Dichten gegen i_∞/i_0 . In Tabelle 3 sind die Dichten der flüssigen Basen¹⁾ und der festen Chlorhydrate

zusammengestellt. Die Dichten der Chlorhydrate sind in der Abb. 3 gegen $(dv/dz)_3/(dv/dz)_0$ aufgetragen. Ob diese Beziehung sekundärer Natur ist, oder ob etwa der Widerstand einer Schutzschicht wegen der höheren Dichte besonders groß ist, vermögen wir nicht zu entscheiden.

b) Experimentelles: Die Dichten einiger bei Zimmertemperatur fester Basen²⁾ wurden oberhalb des Schmelzpunktes pyknometrisch gemessen und die Werte für 25° angenähert mit einem Ausdehnungskoeffizienten $= 0,009$ ermittelt³⁾. Die Dichten der

¹⁾ Beilstein, Band XX.

²⁾ In der Tabelle 3 mit * versehen.

³⁾ VON AUWERS, Lieb. Ann. 410 (1915), 292.

festen Chlorhydrate wurden in festem Zustand bei 22° im Pyknometer bestimmt. Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir Tetralin, das bei 22° mit dem Giftchlorhydrat gesättigt war und dessen Dichte jeweils bestimmt wurde. Tetralin besitzt für die untersuchten Giftchlorhydrate ein sehr geringes Lösungsvermögen.

7. Über den Mechanismus der Sparbeizenwirkung

Über den Mechanismus der Sparbeizenwirkung wurden eine ganze Reihe Erklärungsweisen vorgeschlagen. Allen heute noch vertretenen Ansichten ist die Annahme einer die Auflösung hemmenden Schutzschicht gemein. Über die Art und Weise, wie diese Schutzschicht gebildet wird und wie sie wirkt, gehen die Ansichten jedoch weit auseinander. SIEVERTS und LUEG¹⁾ sowie MACHU²⁾ nehmen eine reine Adsorption des Giftes auf der gesamten Metalloberfläche an. Demgegenüber schlagen CHAPPELL, ROETHELIE, MC CARTHY³⁾ eine elektrochemische Erklärung auf Grund der Lokalelementtheorie der Metallauflösung vor. Die positiven Giftionen wandern mit den Wasserstoffionen zu den Lokalkathoden, werden dort entladen und die Molekeln durch Adsorption festgehalten. MANN, LAUER, HULTIN⁴⁾ vermuten eine Adsorption der positiven Giftionen auf der negativen Kathodenfläche.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Messungen wurden veranlaßt durch die Annahme einer elektrolytisch auf den Lokalkathoden niedergeschlagenen Schutzschicht, deren Umfang namentlich durch die Auflösungsgeschwindigkeit derselben in der umgebenen Säure bedingt ist. Diese Anschauung verneint also irgendwelche Adsorptionskräfte zum Festhalten der Schicht und verlangt natürlich die Notwendigkeit der Lokalelemente für die Auflösung überhaupt. Zu diesen beiden Punkten werden im folgenden noch weitere Beobachtungen mitgeteilt.

1. In einigen Fällen wurde die Abscheidung des Giftchlorhydrates während der Auflösung des Aluminiums an diesem direkt beobachtet und nachgewiesen. So beobachteten wir bei Zusatz von 9-Phenylacridin und namentlich von Acridin am Aluminium eine ganz erhebliche Niederschlagsbildung derart, daß sich an diesem eine dicke, voluminöse, schwach grünlichgelb gefärbte Schicht bildete,

¹⁾ A. SIEVERTS u. P. LUEG, l. c.

²⁾ W. MACHU, Korros. u. Metallschutz 10 (1934), 277.

³⁾ E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHELIE u. B. Y. MC CARTHY, l. c.

⁴⁾ CH. A. MANN, B. E. LAUER u. CL. T. HULTIN, l. c.

die sich mechanisch ablösen ließ. Teile der Schicht wurden von den Wasserstoffblasen an die Oberfläche der Lösung getragen und sanken nach dem Zerplatzen der Blasen zu Boden. Nach Entfernung des Bleches aus der Giftlösung oder nach vollständiger Auflösung des Aluminiums löste sich der Niederschlag langsam aber vollständig wieder auf. Letztere Beobachtung spricht gegen die Annahme eines Reduktionsproduktes, etwa einer Dihydroverbindung, da die Dihydroverbindungen der genannten Gifte in verdünnten Säuren unlöslich sind¹⁾. Da auch Aluminium sich in dem Niederschlag nicht nachweisen ließ, wohl aber Chlor, kann es sich nur um Giftchlorhydrate und nicht etwa um gefärbte Oxydschichten handeln. Wird die Auflösung des Aluminiums in einem Rundkolben vorgenommen, so sammeln sich die abgelösten Teile der Schicht in Form eines dicken Schaums im Hals des Kolbens, wo sie vor der Wiederauflösung fast ganz geschützt sind. Infolge der dadurch bedingten Verminderung der Giftkonzentration steigt die Auflösungsgeschwindigkeit allmählich an. Eine Ausfällung der Chlorhydrate in makroskopisch sichtbaren Ausmaßen, die übrigens von JENCKEL und BRÄUCKER auch bei Zusatz von β -Naphthochinolin beobachtet wurde, wird man kaum durch Adsorption erklären können, dagegen zwanglos wenn man eine elektrolytische Abscheidung des Giftes durch den Lokalstrom annimmt. Eine Ausscheidung wurde nur bei jenen Giften beobachtet, deren Chlorhydrate sich sehr langsam lösen, bei denen also die wieder aufgelöste Menge gegenüber der abgeschiedenen gering ist und es bei der geringen Löslichkeit der Gifte zu einer Ausscheidung kommen muß.

2. Wird bei kathodischer Polarisierung der Strom nach Erreichung des Grenzwertes i_{∞} unterbrochen und nach einigen Minuten wieder geschlossen, so fällt er in ähnlicher Weise, allerdings erheblich rascher, vom Anfangswert auf den Grenzwert ab (Abb. 1). Dieser Effekt läßt sich ebenfalls nur elektrochemisch erklären. Läge eine Adsorption vor, so müßte der Grenzwert beibehalten werden und der Strom dürfte nach Stromunterbrechung den Anfangswert i_0 nicht wieder annehmen. Diese Beobachtung macht man bei allen verwandten Giften, auch bei Gelatine. Wegen der Parallelität zwischen Sparbeizenwirkung und Verminderung des Polarisationsstromes ist auch für diese die elektrochemische Auffassung der Adsorptionstheorie vorzuziehen.

¹⁾ C. GRAEBE u. H. CARO, Lieb. Ann. 158 (1871), 279.

3. Für die elektrochemische Auffassung möge auch die Widerstandsmessung von RHODES und KUHN¹⁾ angeführt werden. Die genannten Autoren maßen den Übergangswiderstand zwischen Metall und Elektrolyt in vergifteter Lösung, offenbar unter Voraussetzung einer adsorbierten Schicht, mit Wechselstrom. Unter diesen Versuchsbedingungen können sich nur durch Adsorption Schichten bilden; denn eine elektrolytisch gebildete Schicht ist an das Fließen von Gleichstrom gebunden. Die beobachteten geringen Werte, die zudem in keinerlei Beziehung zur Giftwirkung stehen, sprechen bestenfalls für einen untergeordneten Einfluß der Adsorption. SAND und BLACK²⁾ maßen übereinstimmend hiermit bei Verwendung von Gleichstrom einen erheblichen Anstieg des Übergangswiderstandes, wenn sie den Elektrolyten durch Kolloide (Gelatine, Kasein) vergifteten. MACHU beobachtete desgleichen eine bedeutende Widerstandserhöhung bei Gelatinezusatz. Seine Deutung weicht allerdings von der unsrigen ab.

4. Die oben zitierten Forscher vertreten die Auffassung, daß die Schicht durch einen Adsorptionsvorgang entstanden sein müsse, weil sich die Hemmungskonzentrationskurven durch eine Exponentialfunktion darstellen lassen. Hier sind insbesondere zu erwähnen SIEVERTS und LUEG, die freilich nicht die von FREUNDLICH angegebene Adsorptionsisotherme, sondern eine modifizierte Formel und auch diese nur in einem gewissen Konzentrationsbereich bestätigt finden. MANN, LAUER und HULTIN zerlegten dann später die Hemmungskurven unter der recht unsicheren Annahme primärer, sekundärer und tertiärer Kathodenflächen in 2—3 Stücke, die jeweils einer Formel mit neuen Konstanten gehorchen, wodurch jedoch der Beweis einer Adsorption fast hinfällig wird. Einen sicheren experimentellen Nachweis der Adsorption von Gelatine an Eisen und Eisenoxyd hat MACHU erbracht. Seine Versuche jedoch, die Eigenschaften dieser Schicht zu bestimmen, beziehen sich wegen der mit der Messung verbundenen Elektrolyse wohl nicht mehr auf eine nur durch Adsorption entstandene Schicht. Eine Adsorption sollte sich, wie es auch die Verfechter der reinen Adsorptionstheorie annehmen, über die gesamte Metalloberfläche erstrecken. THIEL und KAISER³⁾ konnten demgegenüber durch Versuche an „zerlegten Lokalelementen“ im Modellversuch nachweisen, daß sich die Giftwirkung

¹⁾ F. H. RHODES u. W. E. KUHN, l. c.

²⁾ H. J. S. SAND u. TH. E. BLACK, Z. phys. Chem. 70 (1910), 506.

³⁾ A. THIEL u. C. KAISER, Z. phys. Chem. 170 (1934), 407.

der Gelatine fast ausschließlich auf die Kathode erstreckt, übrigens im Gegensatz zu MACHU. Diese Versuche lassen sich ungezwungen nur erklären durch die Annahme einer elektrochemischen Abscheidung, zumal ja bekannt ist, daß Gelatine in Säuren positiv geladen ist¹⁾. Die Giftwirkung besteht also offensichtlich in einer Blockierung der Lokalkathoden durch das Gift und wirkt nur, wie oben beschrieben, solange der Strom fließt.

5. Nach der elektrochemischen Auffassung sollte nur die Auflösung jener Metalle durch Gifte nennenswert gehemmt werden, deren Auflösung auch durch Lokalelemente erfolgt. Die folgende Tabelle 5 zeigt, daß die Auflösung von Natrium und Calcium in

Tabelle 5

Metall	$\frac{(dv/dz)_3}{(dv/dz)_0} \cdot 100$	Metall	$\frac{(dv/dz)_3}{(dv/dz)_0} \cdot 100$
Natrium	100	Zink	7
Calcium	100	Aluminium	1,2
Magnesium	41		

3 n-Salzsäure mit 3-Millimol/Liter Acridin nicht, die des Magnesiums nur mäßig gehemmt wird. Dagegen wird die Auflösung von Zink und Aluminium durch Acridin sehr stark gehemmt. Eine etwaige Zerstörung des Giftes durch die bei der Auflösung von Alkalien und Erdalkalien besonders hohe lokale Alkalikonzentration an der Grenzfläche Metall/Lösung ist wegen der bedeutenden Alkalibeständigkeit des Acridins²⁾ nicht zu erwarten. Für die Auflösung der Alkalien und Erdalkalien einschließlich Magnesium ist vielmehr die Wirksamkeit von Lokalelementen nicht anzunehmen wie sich unter anderem aus folgendem ergibt: Bei der Auflösung von Metallen in Säuren tritt eine Anreicherung des schweren Wassers in der Säure ein. Alkalien, Erdalkalien und Magnesium sollen nur eine geringe Anreicherung bewirken, während der Trennungsfaktor der übrigen Metalle (Aluminium, Eisen usw.) ebenso wie der elektrolytische erheblich höher liegt³⁾. Offenbar liegen in beiden Fällen verschiedene Prozesse vor. Für die letztgenannten Metalle ist ein elektrochemischer Prozeß anzunehmen, während der Auflösung der Alkalien, Erdalkalien und Magnesium ein rein chemisches Prozeß zugrunde liegen wird. Daß die Auflösung der schweren Metalle an Lokalelemente

¹⁾ P. K. FRÖHLICH, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **46** (1924), 68.

²⁾ C. GRAEBE u. H. CARO, Lieb. Ann. **158** (1871), 279.

³⁾ A. L. FARKAS, Naturwiss. **22** (1934), 658.

gebunden ist, ergibt sich auch daraus, daß die Auflösungsgeschwindigkeit sehr reiner Metalle¹⁾ wie des Carbonyleisens und des elektrolytischen Zinks äußerst gering ist, während andererseits Zusatz edlerer Metalle²⁾ die Auflösung von z. B. Aluminium, Zink und Eisen erheblich beschleunigt. Am Eisen konnte WALKER³⁾ die Lokalelektroden durch chemische Reagenzien direkt nachweisen (Ferroxylprobe). Daß die Auflösung von Aluminium in Salzsäure ein rein elektrochemischer Vorgang ist, und nicht wie CENTNERSZWER⁴⁾ annimmt, ein chemischer, haben W. J. MÜLLER und E. Löw⁵⁾ nachgewiesen.

6. Versetzt man Zinkamalgam (mit 3,7 Gew.-% Zink) bei etwa 50° mit 3 n-Salzsäure, so beobachtet man eine geringe Gasentwicklung, obwohl das Amalgam sicher, wie der Augenschein lehrt und das Schmelzdiagramm zeigt, vollständig geschmolzen ist und daher keine Lokalelemente vorhanden sein können. Diese Wasserstoffentwicklung ist also rein chemischer Natur. Versetzt man jedoch mit acridinhaltiger Salzsäure (10 Millimol/Liter), so beobachtet man keine Wasserstoffentwicklung. Dabei wird die Quecksilberkuppe durch Adsorption des Giftes deutlich abgeflacht, übrigens im Einklang mit den Messungen GOUY's⁶⁾, der eine Abnahme der Oberflächenspannung des Quecksilbers bei Zusatz von Pyridinderivaten zur Lösung beobachtete. Hier wird also der rein chemische Vorgang der Wasserstoffentwicklung durch Adsorption des Giftes gehemmt. Die folgenden Versuche zeigen jedoch, daß die chemische Wasserstoffentwicklung gegenüber der elektrolytischen ganz zurücktritt, und daß bei letzterer die Wirkung der Gifte in der Ausbildung einer sichtbaren Schicht besteht.

Wurde ein ausgeglühter Platindraht in das Zinkamalgam eingetaucht, so fand in unvergifteter Lösung stürmische Gasentwicklung am Platin statt, in vergifteter kam sie augenblicklich zum Stillstand, und das Platin überzog sich mit einer dünnen, eben sichtbaren Schicht abgeschiedenen Giftes. Taucht man nun den bedeckten Platindraht in die unvergiftete Lösung unter Berührung

¹⁾ M. CENTNERSZWER u. M. STRAUMANIS, Z. phys. Chem. 162 (1932), 96; 167 (1933), 421.

²⁾ G. TAMMANN u. F. NEUBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 225.

³⁾ W. H. WALKER, Journ. Am. chem. Soc. 29 (1907), 1262.

⁴⁾ M. CENTNERSZWER u. W. ZABLOCKI, Z. phys. Chem. 122 (1926), 455.

⁵⁾ W. J. MÜLLER u. E. Löw, Z. Elektrochem. 42 (1936), 789.

⁶⁾ M. GOUY, Am. Chem. Phys. 9 (1906), 75–139.

mit dem Amalgam, so wurde anfänglich keine erhöhte Gasentwicklung wahrgenommen; diese setzte aber nach einiger Zeit stärker ein, anscheinend in dem Maße, wie das Gift vom Platin heruntergelöst wird. Das ergibt sich noch deutlicher, wenn man einen Kupferdraht benutzt. In unvergifteter Lösung kriecht das Quecksilber an dem Kupferdraht sehr rasch empor, was an dem Farbumschlag von Kupferrot nach Silberweiß deutlich zu erkennen ist, und bringt die anfangs stürmische Gasentwicklung am Kupfer zum Stillstand. Dagegen wird die Ausbreitung des Quecksilbers in vergifteter Lösung, offenbar durch das abgeschiedene Gift, jedenfalls sehr stark verlangsamt, wenn nicht ganz verhindert, während zugleich die Wasserstoffentwicklung stark nachläßt. Bringt man nun den vergifteten Draht in die unvergiftete Lösung und berührt das Amalgam, so steigt das Quecksilber mit mittlerer Geschwindigkeit, aber viel langsamer als an einem unvergifteten Draht, offensichtlich im gleichen Maße hoch, wie das Gift sich in der Säure löst. Ein Kupfer- bzw. Platindraht jedoch, der ohne Kontakt mit dem Quecksilber einige Zeit in der vergifteten Lösung gelassen wurde, verhielt sich wie ein unvergifteter. Der Draht bleibt also trotz möglicher Adsorption des Giftes als Lokalkathode brauchbar. Erst durch das Fließen des Lokalstromes wird der Draht vergiftet, wobei eine sichtbare Schicht entsteht.

Macht man diesen Versuch mit einem ebenfalls vollständig geschmolzenen Calciumamalgam, so findet man, daß die Auflösung des Calciums, soweit bei der stürmischen Entwicklung des Wasserstoffes zu beobachten ist, weder durch das Gift gehemmt noch durch einen eingetauchten Platindraht nennenswert beschleunigt wird.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit befindet sich in der Einleitung.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1937.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 74.¹⁾

Über die Sulfide des Iridiums

Von WILHELM BILTZ, JOACHIM LAAR, PAUL EHRLICH u. KARL MEISEL

Mit 7 Abbildungen im Text

Die ältere Literatur nennt ein Iridiumdisulfid, das auf trockenem Wege aus Ammoniumiridiumchlorid mit Schwefel bei Rotglut (VAUQUELIN 1814), aus Iridiummetall mit Schwefel und Kaliumcarbonat (L. FELLEBERG 1853), aus Lithiumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoff (U. ANTONY 1888) oder auf nassem Wege aus Natriumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoff (L. FELLEBERG) oder aus einem Reaktionsprodukt von Iridiumchlorid mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff durch einen Umweg (R. BÖTTGER, 1834) erhalten worden ist. Iridiummonosulfid soll nach BÖTTGER und ANTONY durch Glühen des Disulfids entstehen. Über ein Iridiumsesequisulfid findet sich nur eine Angabe von ANTONY, wonach es beim Fällern einer Kaliumiridiumchloridlösung mit Schwefelwasserstoff neben dem Disulfid auftritt.

Eine Untersuchung von L. WÖHLER und H. G. KRALL²⁾ aus dem Jahre 1933 ergab das Bestehen eines Iridiumtrisulfides, das im Stickstoffstrome bei 700° zu einem Iridiummonosulfid abgebaut wurde, und das Bestehen eines Iridiumdisulfides, das beim Behandeln von IrCl_3 mit Schwefelwasserstoff bei 630° zu erhalten war. Anzeichen für ein Iridiumsesequisulfid fanden sich nicht. Unsere präparative, tensionsanalytische und röntgenographische Bearbeitung des Themas hatte wesentlich andere Ergebnisse: als höchstes Sulfid ließ sich eine Iridiumpseudopyritphase von der Grenzzusammensetzung Ir_3S_8 nachweisen; als nächstes Abbauprodukt tritt eine Iridiumdisulfidphase auf. Die schwefelärmste Gleichgewichts-

¹⁾ Mitteilung 73: J. EHRHORN, FR. WEIBKE u. W. BILTZ, Über das Vereinigungsvermögen von Rubidium mit Gold. Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937), 307.

²⁾ L. WÖHLER, K. EWALD u. H. G. KRALL, Ber. 66 (1933), 1638; H. G. KRALL, Dissertation, Darmstadt 1933.

verbindung ist Iridiums sesquisulfid, das ohne Zwischenstufe, also ohne das Auftreten eines Monosulfides in Metall und Schwefel zu dissoziieren vermag.

Einteilung der Arbeit. Das System Iridiums sesquisulfid/Iridiummetall wurde durch die Arbeiten von J. LAAR (Diplomarbeit Hannover 1932; Dissertation Hannover 1935) aufgeklärt. Die Untersuchung von P. EHRLICH über die Iridiumsulfide brachte auf jenen Arbeiten fußend einige ergänzende Bestimmungen in diesem Gebiete. Da es sich hier überall um schnell einstellbare Gleichgewichte handelt, konnten von vornherein keine ernsten Zweifel bestehen. Um so ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den höheren Iridiumsulfiden. In der Diplomarbeit und Dissertation von LAAR waren die ausgedehnten Lösungsgebiete zutage getreten, die hier zunächst vorwiegen. Aber es erwies sich bei der endgültigen Untersuchung von P. EHRLICH, daß bei einem ungewöhnlichen Aufwand an Zeit diese Präparate sich zu Zweiphasensystemen entmischen lassen. Über die beiden Teilsysteme wird im folgenden getrennt berichtet. Die maßgebenden röntgenographischen Beiträge beider Kapitel stammen von K. MEISEL.

I. Das System Iridiums sesquisulfid/Iridiummetall

Die Herstellung von Iridiums sesquisulfid vollzog sich ausnahmslos durch tensionsanalytischen Abbau von Sulfidpräparaten mit höherem Schwefelgehalt. Als Ausgangsstoffe für die höheren Sulfide dienten Iridiummetall in Pulverform von HERAEUS und ein Schwefel von KAHLBAUM, der zur weiteren Reinigung dreimal im Vakuum destilliert worden war. Die Herstellung der höheren Sulfide ging vornehmlich entweder von den Elementen aus oder nach dem Verfahren von WÖHLER und KRALL von Iridiumtrichlorid und Schwefel („Wöhlerpräparate“). In vieler Hinsicht können wir uns hinsichtlich der Erfahrungen bei dieser Darstellung auf das beziehen, was von uns über die Rhodiumsulfide mitgeteilt worden ist¹⁾.

Die Synthese der Sulfidpräparate aus den Elementen erfolgte in zwei Stufen. In der ersten Stufe wurden je etwa 1,5 bis 2,5 g Iridium mit der für IrS_2 berechneten Schwefelmenge im evakuierten Quarzdruckrohre etwa 4 Stunden mit freier Flamme auf Rotglut gehalten und das Reaktionsprodukt während 10 Stunden bei 800–850° homogenisiert. Das Präparat wurde dann in einer

¹⁾ R. JUZA, O. HÜLSMANN, K. MEISEL u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 369.

Kohlendioxydatmosphäre verrieben und mit soviel Schwefel gemischt, wie der Formel $\text{IrS}_{3,5}$ entsprach. Die Mischung wurde im Quarzdruckrohre 4—5 Tage bei 660° bzw. auch 750 — 780° gehalten. Die Abkühlung erfolgte im Laufe mehrerer Stunden oder unter Umständen sehr langsam im Laufe von 1—3 Tagen, ohne daß dieser Unterschied von nennenswertem Einfluß auf das Präparat gewesen wäre. Der nicht gebundene Schwefel wurde im Schwefeltensio-*meter* (vgl. die vorangehenden Abhandlungen dieser Reihe) entfernt. Die Zusammensetzung der Bodenkörper war dann in zwei Extremfällen die folgende:

Iridiumsulfidpräparate synthetisch aus den Elementen

Nr.	Temperatur der Synthese in $^\circ\text{C}$	Vom Schwefelüberschuß befreit bei $^\circ\text{C}$	Formel des Bodenkörpers
2	660	367	$\text{IrS}_{2,29}$
5	750	370	$\text{IrS}_{2,73}$

Hiernach nimmt Iridium über das Disulfid hinaus Schwefel auf, aber das Trisulfid wurde auch bei der höheren Temperatur von 750° bzw. dem hierbei herrschenden höheren Schwefeldrucke nicht völlig erreicht.

Zur Herstellung von Iridiumtrisulfid aus IrCl_3 und Schwefel hat man nach KRALL das Chlorid mit Schwefel 16 Stunden bei 630° zu halten und das Präparat mit Schwefelkohlenstoff und durch Auskochen mit 5%iger Schwefelnatriumlösung von unverbundenem Schwefel zu befreien. Der Rückstand wird mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und bei 130° getrocknet. Nach KRALL sind diese Präparate chlorfrei. Quantitativ wurde von ihm nur das Iridium bestimmt, das sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Formel IrS_3 ergab. Als 3,8 g IrCl_3 20 Stunden mit 6 g Schwefel auf 630 — 650° erhitzt gehalten und der unverbundene Schwefel nach der Vorschrift von KRALL durch Extrahieren und Auskochen entfernt wurde, hinterblieb $\text{IrS}_{2,75}$ (Wöhlerpräparat Nr. 4 der nachstehenden Zusammenstellung). Man verdoppelte die Einwirkung des Schwefels, indem man nach der ersten Stufe der Aufschwefelung den entstandenen Chlorschwefel abdestillierte, unter Umständen eine Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfidlösung einschob und das Präparat ein zweites Mal einer 20stündigen Schwefelung mit 4—6 g Schwefel unterwarf. Der nicht verbundene Schwefel wurde im Tensimeter entfernt (Präparat Nr. 1 bis 3 der folgenden Zusammenstellung).

Iridiumsulfidpräparate aus Iridiumtrichlorid und Schwefel

Nr.	Von Schwefelüberschuß befreit bei °C	Formel des Präparates
1	673	$\text{IrS}_{3,01}$
2	383	$\text{IrS}_{2,74}$
3	370	$\text{IrS}_{2,85}$
4	durch Extrahieren und Auskochen	$\text{IrS}_{2,75}$

Wie man sieht, wurde nur ausnahmsweise der Schwefelgehalt eines Trisulfides erreicht. Dem Bindungszustand dieser Grenzsulfelanteile ist eine besondere Untersuchung über höhere Iridiumsulfide gewidmet. Von P. EHRLICH (Präparat Nr. 4) wurde ein Wöhlerpräparat der Formel $\text{IrS}_{2,73}$ durch 2 Monate bei 650° geschwefelt; man kam zur Formel $\text{IrS}_{2,88}$.

Außer den genannten Hauptverfahren dienten noch zwei Sonderverfahren zur Herstellung von Iridiumsulfidpräparaten. Nach dem ersten (vgl. Diplomarbeit J. LAAR, Hannover 1932) wurde eine Lösung von Natriumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Sulfidschlamm bei Luftabschluß entwässert und das erhaltene Präparat dem tensimetrischen Abbau unterworfen. Nach dem zweiten Verfahren wurde im Anschlusse an WÖHLER und KRALL Iridiumtrichlorid bei 630° mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand $\text{IrS}_{2,02}$; dieses Präparat ist sehr feinteilig und locker. Zur Analyse von Iridiumsulfiden wurden die Proben (unter Umständen nach Vorrösten im Luftstrome) im Sauerstoffstrome abgeröstet; der Rückstand wurde zu Iridiummetall reduziert, die Röstgase wurden in einer erhitzten Schicht trockenen Natriumcarbonats aufgefangen. Auf eine vollständige Analyse der Präparate legten wir Wert; der Iridiumgehalt von IrCl_3 und IrS_3 unterscheidet sich nur um 2%; eine Iridiumbestimmung allein kann hier also nicht entscheiden, es sei denn, daß die Abwesenheit von Chlor und anderen Fremdelementen anderweitig sichergestellt wäre.

Der isotherme Abbau von Iridiums sesquisulfid. Iridiums sesquisulfid hat einen nennenswerten Schwefeldampfdruck erst über 900° . Wir erhielten es somit sehr einfach im Schwefeltensieudiometer durch Abbau beliebiger schwefelreicher Iridiumsulfidpräparate bei $880\text{--}900^\circ$ als ein schwarzes feinkristallines Pulver. In Tabelle 1 und Abb. 1 sind die tensionsanalytischen Daten über das Existenzgebiet des Iridiums sesquisulfids gegeben.

Tabelle 1

Isothermen zum System $\text{Ir}_2\text{S}_3/\text{Ir}$

„L“ Beobachter J. LAAR. „E“ Beobachter P. EHRLICH

Präparat für die Beobachtungen EHRLICH Abbauprodukt des Wöhlerpräparates Nr. IV, $\text{IrS}_{2,88}$. Präparate für die Beobachtungen LAAR vgl. Anmerkungen. p_u Drucke in mm Hg. von unten eingestellt, p_o dasselbe von oben n Zahl der auf 1 Atom Iridium im Bodenkörper vorhandenen Atome Schwefel

Versuchsreihe bei 944 ⁰												
	L ¹⁾	E	E	E	E							
p_u	143	146	60	11	11							
n	1,65	1,53	1,51	1,46	1,42							
Versuchsreihe bei 1020 ⁰												
	L ¹⁾	L ³⁾	E	L ²⁾	E	E	L ¹⁾	E	L ¹⁾	L ¹⁾ L ¹⁾		
p	$u, o\ 64$	$u\ 58$	$u, o\ 64$	$u, o\ 59$	$u, o\ 61$	$u\ 57$	$u, o\ 54$	$u, o\ 56$	$u, o\ 52$	$u\ 52\ 0$		
n	1,49	1,41	1,41	1,33	1,31	1,25	0,98	0,61	0,41	0,27 0,09		
Versuchsreihe bei 1037 ⁰												
	L ¹⁾	E	L ⁵⁾	L ²⁾	E	E	L ⁴⁾	L ¹⁾	L ²⁾	E	L ¹⁾	L ¹⁾ L ¹⁾
p	$u, o\ 87$	$u\ 81$	$u\ 78$	$u, o\ 84$	$u\ 80$	$u\ 78$	$u, o\ 78$	$u, o\ 76$	$u, o\ 76$	$u\ 77$	$u\ 73$	$u, o\ 69\ 0$
n	1,49	1,41	1,40	1,33	1,31	1,25	1,17	0,97	0,69	0,61	0,41	0,27 0,09
Versuchsreihe bei 1056 ⁰												
	E	E	E	E								
p_u	114	112	111	109								
n	1,41	1,31	1,25	0,61								
Versuchsreihe bei 1073 ⁰												
	L ¹⁾	L ⁶⁾	L ²⁾	E	E	L ¹⁾	L ²⁾	E	L ¹⁾	L ¹⁾ L ¹⁾		
p	$u, o\ 168$	$u\ 155$	$u, o\ 156$	$u\ 153$	$u\ 154$	$u, o\ 146$	$u, o\ 141$	$u\ 150$	$u, o\ 143$	$u, o\ 136\ 0$		
n	1,49	1,43	1,32	1,31	1,25	0,97	0,68	0,61	0,40	0,27 0,09		

Bei 1037° war das Gebiet bereits in der Diplomarbeit von J. LAAR abgesucht worden; zwischen den Werten $n = 1,47$ und $0,21$ hatten sich Gleichgewichtsdrucke zwischen 73 und 71 mm eingestellt. Das steht nicht im Widerspruche zu den neuen Werten; von gewisser Bedeutung ist es insofern, als damals der Ausgangsstoff ein gefällter Sulfidschlamm war. Wie man aus der Gesamtheit der Beobachtungen von LAAR und EHRLICH sieht, ist das System in den entscheidenden Ergebnissen sicherlich unabhängig von der vielseitig geänderten Art des Ausgangsstoffes. Die Einstellungen erfolgen von

1) Synthetisch aus den Elementen Nr. 2.

2) Wöhlerpräparat Nr. 1.

3) Synthetisch aus den Elementen Nr. 5.

4) Wöhlerpräparat Nr. 2.

5) Wöhlerpräparat Nr. 3.

6) Präparat aus IrCl_3 und H_2S aufgeschwefelt und abgebaut.

oben und unten sehr schnell in nach Minuten zu bemessenden Zeiten; der Druck folgte nahezu unmittelbar der Temperaturänderung.

Abb. 1 zeigt zunächst auf der 944°-Isothermen den Steilabfall bei der Konzentration des Iridiums sesquisulfids, womit das Bestehen dieses Stoffes erwiesen ist. Aus den Erfahrungen beim Abbau anderer höherer Iridiumsulfide kann dieser Befund auch für höhere Temperaturen belegt werden. Die letzten Schwefelreste bei etwa $\text{IrS}_{0,1}$ werden dem Metalle schwierig entzogen; zwischen $\text{IrS}_{0,4}$ und $\text{IrS}_{1,5}$ liegt aber im wesentlichen ein einfaches, einheitliches Zweiphasensystem vor. Unter den verschiedenen Bedingungen der Temperaturen, der Drucke und der Ausgangsstoffe fanden wir nicht die Spur der Andeutung von einer Existenz eines

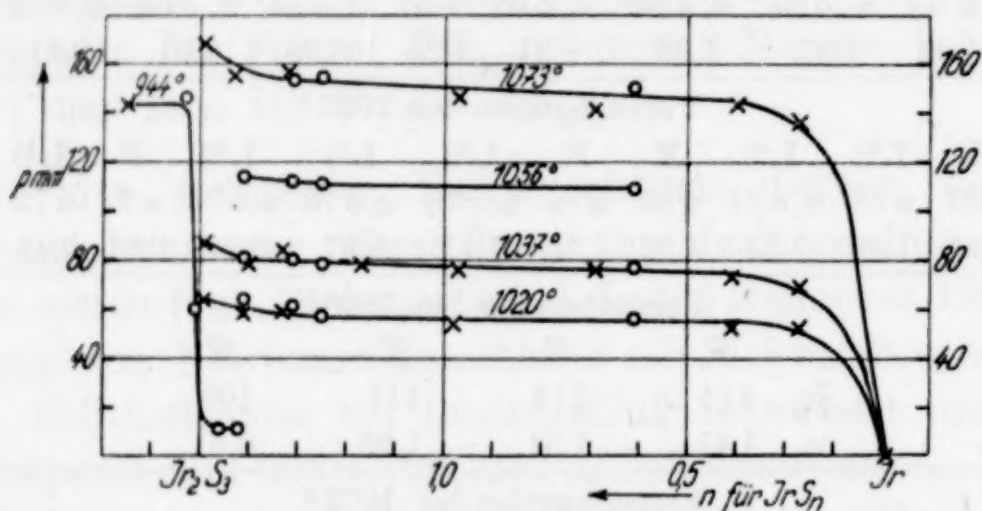


Abb. 1. Tensionsanalyse zum System Iridiums sesquisulfid/Iridium
1. x Beobachter LAAR; 2. o Beobachter EHRICH

Iridiummonosulfides. Innerhalb unseres Temperaturbereiches 944–1073° besteht dieser in der Literatur bis in die jüngste Zeit immer wieder genannte Stoff als Gleichgewichtspräparat sicherlich nicht. Aus Beobachtungen über die Geschwindigkeit einer Schwefelabgabe in strömenden Gasen bei 700° hatten WÖHLER und KRALL auf das Bestehen eines Monosulfides geschlossen. Wir entschwefelten ein höheres nach WÖHLER dargestelltes Sulfid bei 500° im Wasserstoffstrom bis zur Zusammensetzung $\text{IrS}_{1,1}$ bzw. $\text{IrS}_{0,5}$. Röntgenographisch ließ sich in diesen Präparaten aber lediglich Iridiums sesquisulfid und Iridiummetall nachweisen. Der Temperaturbereich der Nichtexistenz des hypothetischen Monosulfides erstreckt sich also bis zu dieser relativ niedrigen Temperatur herunter.

Die röntgenographische Untersuchung. Als Bodenkörper tritt neben Iridiums sesquisulfid nicht eigentlich Iridiummetall, sondern eine Lösung von wenig Schwefel in Iridium auf. Aber das Gitter dieser Phase stimmt praktisch mit dem des reinen

Iridiums überein. Die Röntgenbilder sind von K. MEISEL mit Cu_K -Strahlung aufgenommen worden. Neuere Aufnahmen von K. MEISEL in Gemeinschaftsarbeit mit P. EHRLICH wurden mit Co_K -Strahlung gemacht; da die älteren sich den neueren nach Umrechnung anschließen, die Co-Strahlung aber die größere Dispersion bedingt, so bevorzugen wir die Wiedergabe dieser Bilder (Abb. 2).

Abb. 2a gibt das Debyeogramm des Iridiums sesquisulfids, das durch Abbau eines hochgeschwefelten Wöhlerpräparates gewonnen war; die Aufklärung der Kristallstruktur lag nicht im Arbeitsplan.

Abb. 2e ist an dem Iridiummetall von HERAEUS aufgenommen worden. 2b gibt das Bild eines bei 1073° erhaltenen Abbauproduktes (vgl. Tabelle 1; Präparat EHRLICH). 2c ist ein Bild eines durch Abbau eines Wöhlerpräparates, 2d das Bild eines durch Abbau synthetischen Iridiumsulfids gewonnenen Präparates. Die Abb. 2b bis 2d erweisen sich als Überlagerungen der Bilder von Iridiums sesquisulfid und von Iridium.

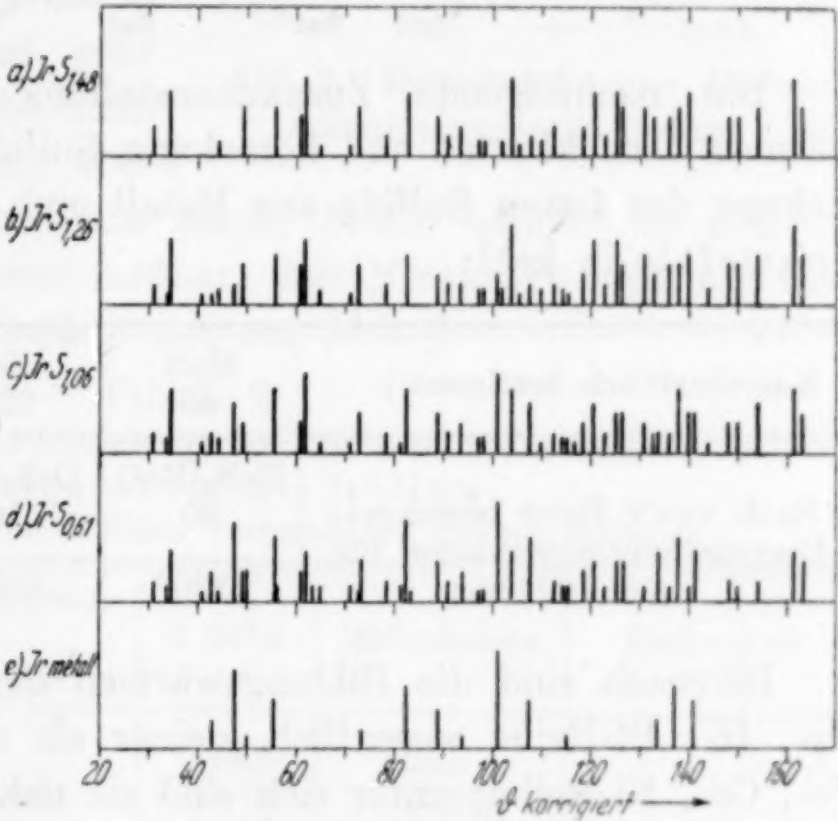


Abb. 2. Röntgenbilder zum System Iridiums sesquisulfid/Iridium

Die Röntgenuntersuchung hat also dasselbe Ergebnis wie die Tensionsanalyse; es liegt neben der Iridiumphase nur Iridiums sesquisulfid vor und kein anderes Sulfid.

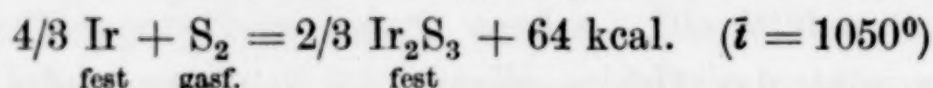
Thermochemische Auswertung. Der Ausgleich der Beobachtungen aus Tabelle 1 und Abb. 1 führt zu folgenden Druck-

Dissoziationswärmen von Iridiums sesquisulfid

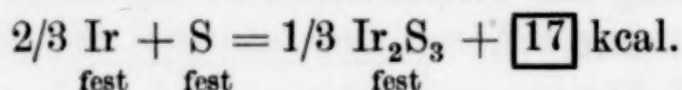
t°	T°	p mm	Q kcal VAN'T HOFF	Q_0 kcal NERNST
1020	1293	55	64	57
1037	1310	76		56,5
1056	1329	109		56,5
1073	1346	148		56,5

Temperatur-Paaren und damit nach VAN'T HOFF bzw. nach der Näherungsgleichung von NERNST zu folgenden Dissoziationswärmen.

Beiden Berechnungsarten fügt sich auch das Wertepaar $t = 944^\circ/p = 11$ mm ein; doch möchten wir diesem durch nur zwei Meßpunkte belegten Werte geringeres Gewicht zuschreiben. Die thermochemische Gleichung für Q lautet somit:



oder mit der Wärme von 30 kcal für die Verdampfung festen Schwefels zu S_2 :



Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Bildungswärmen benachbarter und homologer Sulfide bezogen auf die Entstehung der festen Sulfide aus Metall und 1 Grammatom festen Schwefels in kcal:

Kalorimetrisch bestimmt ¹⁾	MnS 45	FeS 22,8	CoS ~20	NiS ~17
Nach VAN'T HOFF berechnet: Dissoziationstemperaturen für $p = 100$ mm:	ReS ₂ /Re ²⁾ 20 1230°	OsS ₂ /Os ³⁾ 16 1010°	Ir ₂ S ₃ /Ir 17 1050°	PtS/Pt ⁴⁾ 16 1125°

Hiernach sind die Bildungswärmen der niedersten Sulfide der Os-, Ir-, Pt-Reihe wesentlich kleiner als die der Monosulfide der Fe-, Co-, Ni-Reihe; unter sich sind sie nahezu gleich. Aber außerordentlich verschieden ist der Verbindungstyp des jeweils niedersten Sulfides der schweren Platinmetalle: beim Osmium ist es das Disulfid, beim Iridium das Sesquisulfid und beim Platin das Monosulfid.

In der untersten Reihe der Zusammenstellung sind als Vergleichsmaß für die Affinitäten die Zersetzungstemperaturen für den Schwefelvergleichsdruck 100 mm angegeben; es zeigt sich ein gewisses Anwachsen der Affinität vom Osmium zum Platin.

Die beigegefügtten Werte für die niedersten Sulfide der 7. Gruppe sind vergleichsweise wesentlich höher; die Bildungswärme des Mangansulfids als eines bereits salzähnlichen Stoffes ist etwa doppelt so groß

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 228 (1936), 277.

²⁾ W. BILTZ u. R. JUZA, Z. Elektrochem. 37 (1931), 499.

³⁾ R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 133.

⁴⁾ W. BILTZ u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 170.

wie die des Ferrosulfids; die Bildungswärme und die an der Dissoziationstemperatur gemessene Affinität des Rheniumdisulfids übertreffen die des Osmiumdisulfids wesentlich und kommen etwa den Werten beim Ruthenium gleich.

Dichtemessungen. Die Dichten wurden von zwei Beobachtern an sehr mannigfaltig hergestellten Präparaten mit Petroleum als Sperrflüssigkeit pyknometrisch bestimmt. Die Wöhlerpräparate an sich sind sehr locker und eignen sich nicht gut für Dichtemessungen; aber durch Abbau — und nur um solche Stoffe handelt es sich — werden sie dicht und besser meßbar. Die Messungen ergänzen sich zu der nachfolgenden Tabelle 2 und zur Abb. 3.

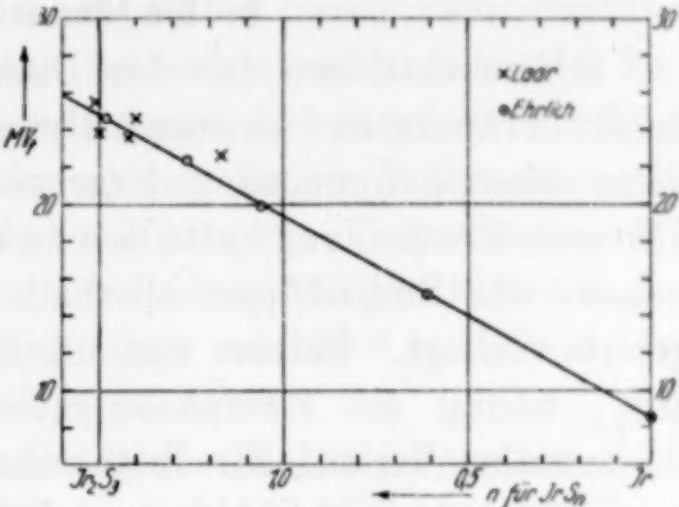


Abb. 3. Molvolumina zum System Iridiumsesquisulfid/Iridium

Tabelle 2
Dichten von Iridiumsesquisulfid und Gemischen
von Sesquisulfid mit Iridium
n Zahl der auf 1 Atom Iridium vorhandenen Atome Schwefel

n	Erhalten durch Abbau folgender Ausgangspräparate	d 25°/4	Molvolumen	Beobachter
1,51	Nr. 3 } Nr. 2 } aus Ir + S	9,48	25,5	J. LAAR
1,50		10,12	23,8	
1,42		10,17	23,5	
1,40	Nr. 3 } Nr. 2 } aus IrCl ₃ + S	9,69	24,6	
1,17		10,20	22,6	
1,48	Nr. III } Nr. IV } aus IrCl ₃ + S	9,76	24,6	P. EHRLICH
1,26		10,46	22,3	
1,06		11,41	19,9	
0,61	aus Ir + S	14,10	15,1	

Die Gesamtheit der Werte ordnet sich mit dem Atomvolumen des Iridiums 8,5 zu einer Geraden. Das ist in diesem Falle selbstverständlich, weil es sich ja um Mischungen von Metall mit Sesquisulfid handelt. Die bei der Konzentration IrS_{1,5} gehäuften Werte streuen etwas, bestimmen aber im Verein mit der Extrapolation der Geraden in hinreichender Genauigkeit das Molekularvolumen des Iridiumsesquisulfides, Ir₂S₃, zu 50,0 entsprechend der Dichte 9,64₅. Als Raumbeanspruchung eines Grammatoms Schwefel im Iridiumsesquisulfid folgt subtraktiv mit dem Atomvolumen von

Iridium der Wert 11,0 in Übereinstimmung mit den Werten aus Rhodiumsulfiden.

II. Die höheren Iridiumsulfide

8 Versuchsreihen aus der Dissertation LAAR, die mit verschiedenen Präparaten tensionsanalytisch durchgeführt waren, hatten keine übereinstimmenden Ergebnisse gehabt. Als immer wiederkehrende Erscheinung hatte sich zwar gezeigt, daß bei einem Schwefelgehalte der Bodenkörper oberhalb etwa $\text{IrS}_{2,7}$ ein breites Lösungsgebiet vorliegt. Ferner war im Gebiete oberhalb $\text{IrS}_{1,5}$ bis etwa $\text{IrS}_{2,2}$ häufig ein Zweiphasengebiet, erkennbar an einem nahezu horizontalen Verlauf der Isothermen, deutlich geworden, und zwar bei einem als Sulfidschlamm gefällten Präparate, bei synthetischen Präparaten, bei Präparaten nach WÖHLER und bei einem aus $\text{IrS}_{2,02}$ (Sulfid aus $\text{IrCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$) aufgeschwefelten Präparate. Aber vielfach fehlte auch die Horizontale ganz oder war höchstens als Wendepunkt im Kurvenverlauf angedeutet erhalten. Die Ergebnisse im Konzentrationsgebiet von etwa $\text{IrS}_{2,2}$ bis $\text{IrS}_{2,7}$ waren ganz unregelmäßig. Je nach der thermischen Vorgeschichte der Präparate schien es, als ob einmal eine reine Mischkristallphase, ein anderes Mal ein Zweiphasensystem vorherrschte. Bei der Wiederaufnahme der Arbeit wurde daher entscheidendes Gewicht auf die Verwendung von Präparaten gelegt, bei denen auf Grund sehr langen Temperns bei hoher Temperatur das Erreichen eines endgültigen Gleichgewichtszustandes erhofft werden konnte.

§ 1. Präparatives. Als „Stammpräparat“ diente ein Sulfid nach WÖHLER. 1–2 g Iridiumchlorid wurden 15 Stunden hindurch im Supremaxrohr auf 470° und dann 20 Stunden hindurch bei 650° erhitzt. Um unnötigen Überdruck zu vermeiden, wurde vor der zweiten Erhitzung bisweilen das entstandene Schwefelchlorür entfernt. Schließlich wurde das Präparat mit Schwefelkohlenstoff, kochender 5%iger Natriumsulfidlösung, Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton behandelt und bei 180° getrocknet. Die Fremdtension wurde bei 680° im Tensimeter entfernt, ohne daß dabei Schwefel entwichen wäre (Analyse a und b). 1 g dieses Präparates wurde mit 0,8 g Schwefel 1 Monat lang auf 650° erhitzt gehalten und der Schwefelüberschuß bei $400\text{--}420^\circ$ entfernt (Analyse c).

	a	b	c
Ir	68,32%	68,50%	68,16%
S	31,14	31,32	31,54
	<hr/> 99,5	<hr/> 99,8	<hr/> 99,7
Ir : S =	1 : 2,74	1 : 2,75	1 : 2,78

Präparat a und b diente für die Versuchsreihe I, Präparat c für die Versuchsreihe II. Ein „aufgeschwefeltes Stammpräparat“ erhielten wir aus 1,4 g des Stammpräparates durch zweimonatiges Erhitzen auf 650° , Entfernen des Schwefelüberschusses mit Extraktionsmitteln und nochmaliges achttägiges Aufschwefeln mit 0,3 g Schwefel bei 750° . Die Zusammensetzung dieses Präparates entsprach dann der Formel „ $\text{IrS}_{5,2}$ “; es diente für Versuchsreihe IV. Für Versuchsreihe III stellte man durch dreiwöchiges Erhitzen des Stammpräparates $\text{IrS}_{2,75}$ im Quarzröhrchen auf 1000° ein „Temperpräparat“ her.

Wie man an der Zusammensetzung des Stammpräparates sieht, war es hier ebensowenig wie früher (vgl. die Zusammenstellung LAAR'scher Präparate auf S. 260) möglich gewesen, ein Iridiumtrisulfid zu erhalten; der Schwefelgehalt blieb trotz sehr eingreifender Einwirkung darunter. Nun ist es keineswegs ganz einfach, ein analysenreines, der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechendes lockeres Iridiumtrichlorid zu erhalten, und es erschien denkbar, daß das Fehlschlagen unserer Bemühungen, zu einem Trisulfid zu gelangen, bereits am Ausgangsmaterial gelegen hätte. Dem ist aber nicht so. Ein Iridiumsulfid aus reinem Iridiumtrichlorid (sehr lockeres, olivgrünes Pulver, durch sechsmaliges Chlorieren, Reduzieren und endgültiges Chlorieren bei 610° erhalten¹⁾; Ir 64,69%; Cl 35,22%; Ir : Cl = 1 : 2,97) besaß nach dem üblichen Extrahieren, Trocknen und Entgasen bei 380° die Zusammensetzung:

Ir	S	Cl	(nephelometrisch im Soda-/Salpeteraufschluß)
68,2%	31,1%	0,5%	

d. h. die Formel $\text{IrS}_{2,75}$, falls nur der Metall- und Schwefelgehalt berücksichtigt werden, oder $\text{IrS}_{2,78}$, falls man das vorhandene Chlor als IrCl_3 in Rechnung setzt. Das Trisulfid ist also auch hier nicht erreicht. Das Präparat diente für Versuchsreihe VI.

Obwohl wir bereits von der Tensionsanalyse des soeben erwähnten „Temperpräparates“ weitgehende Aufschlüsse erwarteten, schien es bei der für uns bisher einzigartigen Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellungen nützlich, eine Reihe synthetischer, getemperter Sonderpräparate verschiedener Zusammensetzung zu messen, bei denen die jeweiligen Schwefelkonzentrationen somit nicht eigentlich im Laufe des tensionsanalytischen Abbaus erreicht wurden, sondern von vornherein und zwar tunlichst im Gleichgewichtszustande vorlagen (Versuchsreihe V). Die Herstellung der

¹⁾ Im Anschlusse an L. WÖHLER u. S. STREICHER, Ber. 46 (1913), 1577.

Sonderpräparate aus je 1 g Iridiumpulver und der berechneten Schwefelmenge im Quarzdruckrohre ist in der folgenden Zusammenstellung gegeben:

Nr.	Formel	Zeit	Temperatur in ° C	Bemerkung
E 55	$\text{IrS}_{2,80}$	In 7 Tagen	bis 1000	rostbraun
		5 Tage	bei 1000	—
E 54	$\text{IrS}_{2,66}$	Im Laufe 1 Monats abgekühlt		
E 53	$\text{IrS}_{2,50}$	In 9 Tagen	bis 1000	} dunkelbraun
		3 Tage	bei 1000	
E 52	$\text{IrS}_{2,32}$	Im Laufe von 4 Tagen abgekühlt		
E 51	$\text{IrS}_{2,17}$	In 9 Tagen	bis 1000	—
E 50	$\text{IrS}_{2,00}$	14 Stunden	bei 1000	grauschwarz

Über das Aussehen der Sulfide gibt die Zusammenstellung Auskunft. Danach sind die schwefelreichsten Präparate nicht schwarz, sondern schwarzbraun. Auch die schwefelreichen Wöhlerpräparate sind schwarzbraun. Alle Präparate, gleichgültig ob sie aus den Elementen oder aus IrCl_3 erhalten wurden, waren sehr feinteilig und verstäubten leicht; erst unterhalb der Zusammensetzung IrS_2 erwiesen sich die Produkte als rein schwarz bis schwarzgrau und metallähnlich; diese Präparate verstäubten nicht.

§ 2. Das System Iridiumsesequisulfid/Iridiumdisulfid/Grenzverbindung (Pseudopyritphase). In Abb. 4 sind die tensionsanalytischen Daten zusammengestellt, die wir als Gleichgewichts- bzw. Endwerte betrachten dürfen. Durch Vorwegnahme dieser zeitlich späteren Resultate werden die in den weiteren Paragraphen beschriebenen Ungleichgewichtserscheinungen am ehesten verständlich, und es wird die Unterlage für die röntgenographischen, pyknometrischen und thermochemischen Angaben geschaffen. Die Zahlenangaben für Abb. 4 finden sich auf Tabelle 3.

Tabelle 3
Zum System Iridiumsesequisulfid/Iridiumdisulfid/
Grenzverbindung (Pseudopyritphase)
Z Einstellzeit in Stunden

Versuchsreihe IV (Stammpräparat, aufs neue mit Schwefel geschmort, nicht getempert) bei 880°				
p	54	u, o 52	49	
n	1,84	1,70	1,54	
Z	5	3	2	
Versuchsreihe IV bei 904°				
p	78	75	72	26
n	1,84	1,70	1,54	1,51
Z	4	4	3	—

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Versuchsreihe IV bei 944°											
<i>p</i>	155	153	146	60	11	11					
<i>n</i>	1,83	1,69	1,53	1,51	1,46	1,42					
<i>Z</i>	12	~ 10	< 10	2	sehr kurz						
Versuchsreihe III (Stammpräparat, 3 Wochen bei 1000° getempert) bei 880°											
<i>p</i>	419	417 (485) ¹⁾	404	389	378 (455)	284	185	75 (98)	71	63	57 56 (65)
<i>n</i>	2,50	2,38	2,27	2,18	2,14	2,10	2,06	2,02	1,99	1,96	1,88 1,79
<i>Z</i>	63	68	60	80	60	66	66	15	20	< 20	15 17
			<i>p</i>	53	53	51	4				
			<i>n</i>	1,70	1,62	1,56	1,48				
			<i>Z</i>	Einstellung über Nacht							
Versuchsreihe V (Synthetische, getemperte Sonderpräparate) bei 880°											
<i>p</i> <i>u</i>	<i>p</i> <i>o</i>	<i>n</i>	<i>Z</i>	<i>p</i> <i>u</i>	<i>p</i> <i>o</i>	<i>n</i>	<i>Z</i>	<i>p</i> <i>u</i>	<i>p</i> <i>o</i>	<i>n</i>	<i>Z</i>
Präparat E 55				Präparat E 54				Präparat E 51			
> 600	—	~ 2,77	²⁾	383	(406)	2,61	200	338	(415)	2,12	32
195	(210) ¹⁾	2,75	7					296	—	2,07	48
148	(166)	2,71	27	Präparat E 53				193	—	2,05	36
114	(127)	2,66	25	398	—	2,36	150	56	—	1,92	18
> 196	—	2,62	2								
331	(365)	2,57	} einige Tage	Präparat E 52				Präparat E 50			
				402	(478)	2,28	72	58	(71)	1,97	16

Ausgangsstoffe für die Gleichgewichtsmessungen waren die synthetischen, getemperten Sonderpräparate und das getemperte Stammpräparat; aber auch das aufgeschwefelte Stammpräparat konnte in dem Konzentrationsbereiche unterhalb $n = 1,9$ dazu dienen; denn bevor es dieses schwefelarme Gebiet erreicht hatte, war es einem sehr langdauernden, bei hohen Temperaturen vorgenommenen Abbauprozesse unterworfen gewesen, und zunächst noch bei $n > 1,9$ vorhandene Lösungen waren im Gebiete niederen Schwefelgehaltes entmischt. Wir unterscheiden für die höheren Iridiumsulfide drei Gebiete: 1. das Zweiphasengebiet Iridiums-sesquisulfid/Iridiumdisulfid, $\text{IrS}_{1,5}$ bis $\text{IrS}_{2,0}$; 2. das Gebiet Iridiumdisulfid/Grenzverbindung, $\text{IrS}_{2,0}$ bis $\text{IrS}_{2,6}$, das mindestens zum Teil als Zweiphasengebiet ausgebildet ist, und 3. das schwefelreiche Lösungsgebiet.

Im Iridiums-sesquisulfid/Iridiumdisulfidgebiet liegen 3 Isothermen vor, deren Ausdehnung und Abfall bei $n = 1,5$ nochmals den in Kapitel I gegebenen Existenznachweis des Iridiums-sesquisulfids erhärten. Die Grenze des Gebietes nach der schwefelreichen Seite war

¹⁾ Hinsichtlich der Bedeutung der geklammerten, nicht als Endwerte zu betrachtenden Drucke vgl. im Text S. 270/271.

²⁾ Nach 5 Stunden Beobachtungszeit abgebrochen.

nur mit den getemperten Präparaten deutlich zu erfassen. Überaus charakteristisch für die Unterscheidung des Gebietes 1 vom Gebiete 2 sind die Einstellzeiten: im Iridiumsesequisulfid-Iridiumdisulfidgebiet zählen sie nach Stunden; es machte keine Schwierigkeiten, die Endwerte durch Beobachtung langer Druckkonstanz zu sichern. Im Gebiete zwischen $n = 2,06$ und $2,50$ (Versuchsreihe III und V) brauchte man mehrere Tage, um verlässliche Endwerte zu erhalten. Die längste Zeit von 200 Stunden wurde aufgewendet, um

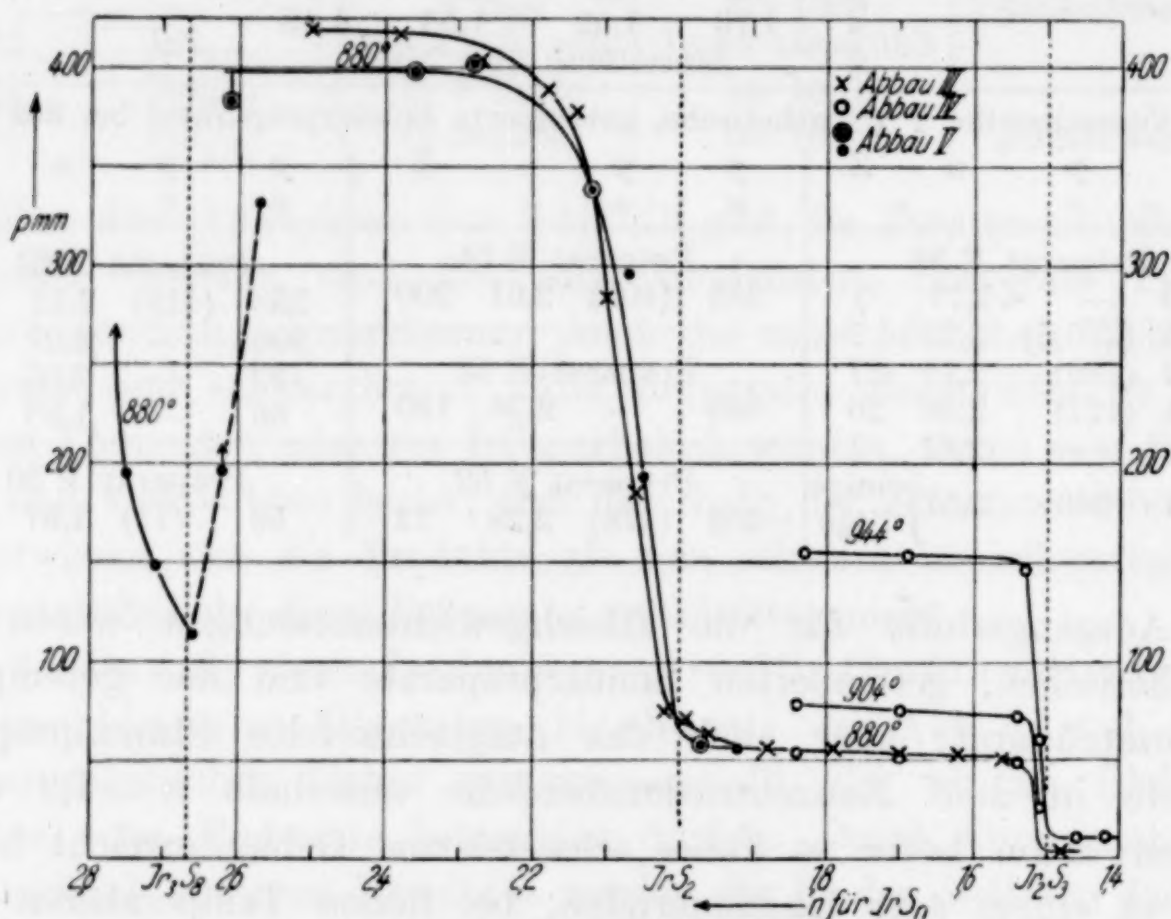


Abb. 4. Tensionsanalyse
zum System Iridiumsesequisulfid/Iridiumdisulfid/Grenzverbindung

den Wert bei $n = 2,61$ (Versuchsreihe V, Präparat E 54) einigermaßen genau festzulegen. Es ist dies das Gebiet, in dem, wie wir sehen werden, die Unregelmäßigkeiten bei den ersten Versuchen uns die allergrößten Schwierigkeiten machten. Nunmehr läßt sich Gebiet 2 rein tensionsanalytisch als ein von den beiden Phasen Iridiumdisulfid und Grenzverbindung beherrschtes System auffassen. Was die Umkehrbarkeit der Sulfiddissoziation bzw. die Einstellung der Drucke von oben anbetrifft, so konnten wir uns im Gebiete 1 mit gelegentlichen Stichproben begnügen. Im Gebiete 2 wurde Wert darauf gelegt, zu beweisen, daß bei willkürlicher, starker Erhöhung des Schwefeldruckes über den von unten erreichten, als Endwert betrachteten Druck die Schwefeltension wieder zurückging. Mit diesem Nachweis der Tendenz des Absinkens — die Werte sind

in Tabelle 3, Versuchsreihe III und V geklammert beigelegt — ist gezeigt, daß hier eine Gleichgewichtseinstellung möglich ist; hinsichtlich der ziffernmäßigen Zuverlässigkeit müssen wir aber die von unten erreichten Endwerte entscheidend bevorzugen.

Über die Zusammensetzung der Grenzverbindung wird in § 3 Ausführlicheres mitgeteilt werden. Hier auf Abb. 4 sind zunächst noch Eintragungen zu erläutern, die sich auf Präparat E 55, $\text{IrS}_{2,80}$, das schwefelreichste Sonderpräparat, beziehen und die wir zum Teil als Pseudogleichgewichtswerte beschreiben möchten. Das Erscheinungsbild war das folgende: zunächst stellte sich bei 880° ein sehr hoher Druckwert (> 600 mm) ein; entzog man Schwefel, so fielen die Drucke bis $n = 2,66$ auf 114 mm, und zwar sind diese Druckwerte, wie die von oben erhaltenen Vergleichswerte zeigen, sicherlich unweit eines Druckgleichgewichtes. Auffällig und zunächst widersinnig erschien, daß mit weiterem Schwefelentzug höhere, schließlich bis 331 mm steigende Drucke auftraten. Derartige Paradoxa haben wir in diesem Gebiete jedesmal beobachtet, wenn es systematisch abgesucht wurde; aber sie sind nicht ohne Beispiele. Genau die gleiche Erscheinung war schon vor 15 Jahren¹⁾ beim Abbau des Ammoniakates $\text{PbCl}_2 \cdot 3,25 \text{NH}_3$ zu $\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ aufgefallen: eine anfängliche Unterschreitung des zu erwartenden Druckes, und zwar um mehr als 250 mm; dann ein Ansteigen und eine Annäherung an den erwarteten Druck, aber nur bei sehr langer Beobachtungsdauer. Die am angegebenen Orte S. 232 gegebene Abb. 2 ist der hier vorliegenden sehr ähnlich. Wir möchten die damals gegebene Deutung auch für den vorliegenden Fall vorschlagen: es handele sich um einen oberflächlichen Entzug der flüchtigen Komponente, und zwar um eine Verarmung der Oberfläche bis über den normalerweise folgenden Bodenkörper hinaus; erst wenn diese Hülle durch relativ starken Abbau in langer Zeit gesprengt sei, trete der zuständige Gleichgewichtsdruck zutage. Bei einem Überschusse der flüchtigen Komponente, also hier des Schwefels, kann die Hülle niederen Druckes sicher noch nicht auftreten; wir haben hiernach in dem Konzentrationswerte des Drucktiefpunktes einen Anhalt zur Beurteilung des Schwefelgehaltes der Grenzverbindung. Wie man sieht, liegt der Tiefpunkt auf Abb. 4 sehr nahe bei $\text{IrS}_{2,67}$, d. h. bei Ir_3S_8 .

§ 3. Das Lösungsgebiet und weiteres zur Frage der Grenzverbindung. Auf Abb. 5, linker Teil, und Abb. 5a (vgl. die

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 233.

Tabelle 4
Zum System Iridiumschesquisulfid/Schwefel
Lösungsgebiet, Unterschreitungerscheinungen, Ungleichgewichtsgebiet
und das System $\text{Ir}_2\text{S}_3/\text{IrS}_2$

Versuchsreihe I (Stammpräparat) bei 880°														
<i>p</i>	(502) 221	302 (o)	176	84	47	45	48	48						
<i>n</i>	2,70	2,25	2,06	1,89	1,86	1,81	1,79	1,74						
<i>Z</i>	7	~ 6	7	6	4	3	3	3						
Versuchsreihe II (Stammpräparat) bei 880°														
<i>p</i>	(500) 340	93	144	190	207	> 239	184	188	69					
<i>n</i>	2,73	2,67	2,54	2,41	2,32	2,23	2,10	1,99	1,87					
<i>Z</i>	16	1/4; 15 Std. konstant	39	48	42	54	30	26	12					
Versuchsreihe IV (Stammpräparat, aufs neue mit Schwefel geschmort, nicht getempert) bei 427°														
Einstellungen überall fast mit der der Temperatur gleichzeitig von unten														
<i>p</i>	520	484	469	436	425	396	340	307	282	219	183	122	55	6
<i>n</i>	5,12	5,03	4,87	4,74	4,59	4,40	4,13	3,88	3,70	3,45	3,34	3,18	3,02	2,88
Versuchsreihe IV bei 780°					Versuchsreihe IV bei 830°			Versuchsreihe IV bei 860°						
<i>p</i>	351	115 (166)	27 (37)	1	230	58	21	291	96	44	11			
<i>n</i>	2,82	2,77	2,71	2,67	2,77	2,71	2,67	2,76	2,71	2,67	2,65			
<i>Z</i>	19	15	~ 8	—	~10	~5	1	~ 8	~ 4	1/2	—			
Versuchsreihe IV bei 880° (Fortsetzung dieser Reihe vgl. Tabelle 3)														
<i>p</i>	125	69	50	> 297	> 328	172	124							
<i>n</i>	2,71	2,67	2,64	2,59	2,48	2,04	1,94							
<i>Z</i>	~ 4	3	4	196	170	21	20							

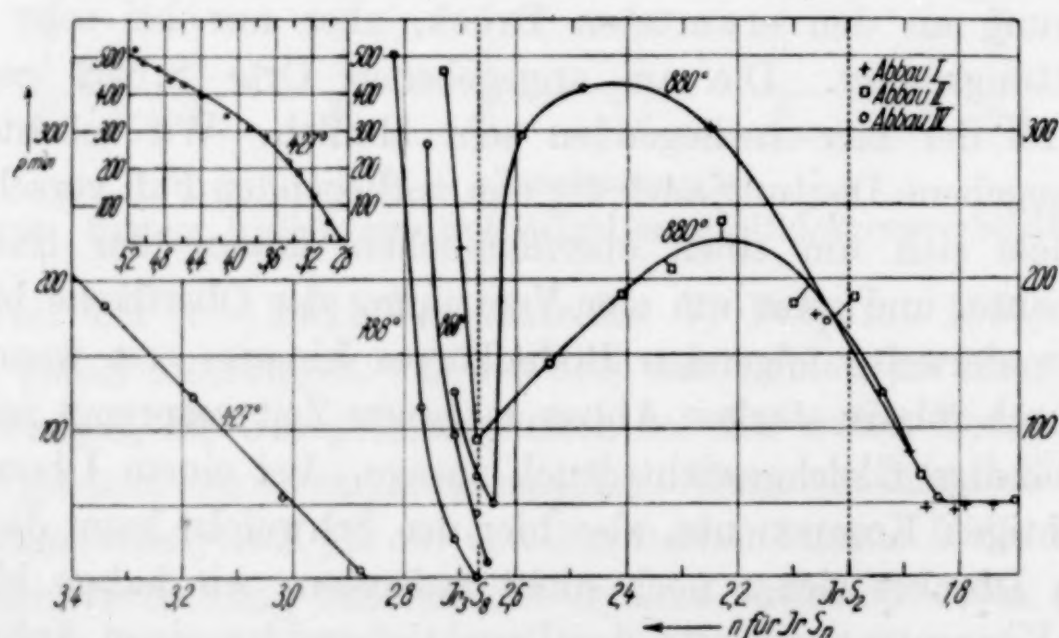


Abb. 5. Tensionsanalyse zum System Schwefel/höhere Iridiumsulfide
(z. T. Ungleichgewichtspräparate)

Zahlenwerte auf Tabelle 4) sind zunächst die Isothermen für die schwefelreichen Konzentrationen bei 427, 780, 830, 860 und 880° zu sehen, die das ausgedehnte Gebiet der Lösung überschüssigen Schwefels in der Grenzverbindung kennzeichnen. Erst

oberhalb $n = 5,2$ dürfte der Druck freien Schwefels erreicht sein. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie beim System Rhodium/Schwefel, wo erst bei $n = 5,0$ der Anschluß an die Tension elementaren Schwefels vorlag. Die letzten Reste gelösten Schwefels werden, wie die Isothermenschar bei den Temperaturen $780-880^\circ$ zeigt, erst verhältnismäßig schwer abgegeben so, wie das regelmäßig beim Ausklingen eines Lösungsgebietes der Fall ist. Die Fußpunkte dieser Isothermen liegen bei Konzentrationen $n < 2,7$, so daß also das Lösungsgebiet von diesem Schwefelbereich bis hinauf zu $n > 5$ zu rechnen ist. Wenn man lediglich auf die präparativ-analytische Begutachtung angewiesen ist, so kann man gewiß zu Präparaten gelangen, deren Schwefelgehalt je nach der Auswirkung der Mittel zur Beseitigung freien bzw. gelösten Schwefels der unteren Grenze des Lösungsgebietes verschieden nahe kommt und daher unter Umständen auch der Trisulfidformel entspricht. Die tensimetrische Untersuchung zeigt aber, daß die Trisulfidkonzentration durch keinen Eigendruck ausgezeichnet ist.

Auf zwei 880° -Isothermen (Versuchsreihe I und II und Versuchsreihe IV) wurde die in § 2 geschilderte Unterschreitungserscheinung beobachtet. Die Unterschreitungen machen sich in der Gesamtheit der Beobachtungspunkte bemerkbar, wie Abb. 5 es zeigt, aber auch bei den Einzelversuchen. Der Versuch bei $\text{IrS}_{2,70}$ (Versuchsreihe I, 880°) beispielsweise verlief so, daß sich zunächst innerhalb von 6 Stunden, also ziemlich schnell, ein Druck von 500 mm einstellte, der, ohne daß man an den Versuchsbedingungen etwas änderte, auf 100 mm fiel, um dann in 7 Stunden wieder auf 221 mm anzusteigen. Ähnliche Unterschreitungen in diesem Gebiete waren schon bei der Arbeit LAAR aufgefallen. Hinsichtlich der Deutung beziehen wir uns auf das in § 2 Gesagte: Oberflächenverarmung an Schwefel nach Verbrauch überschüssig gelösten Schwefels unter oberflächlicher Bildung der übernächsten Sulfidphase. Für die Zusammensetzung der Grenzverbindung haben wir nunmehr folgende Indizien:

n		
2,66	Abb. 4	Tiefpunkt der Unterschreitung
2,67	Abb. 5	" " "
2,64	Abb. 5	" " "
2,67	Abb. 5	Ende der Isothermen bei 780° und 830°
2,65	Abb. 5	Ende der Isothermen bei 860°

Zwei bei 830 und 880° mit dem aus reinem IrCl_3 hergestellten Sulfid erhaltene, hier in den Einzelheiten nicht wiedergegebene

Isothermen endeten bei $n = 2,65$ bzw. $2,64$. Ähnliche Werte finden sich auch unter den Resultaten LAAR's. Es erscheint somit sinnvoll, die obere Grenzverbindung als Ir_3S_8 zu formulieren; wir bezeichnen sie auch (vgl. § 5) als „Iridiumpseudopyrit-Phase“.

§ 4. Ungleichgewichterscheinungen. In dem an das Lösungsgebiet sich anschließenden Konzentrationsgebiet der Abb. 5 sind die Gleichgewichtsdrucke zweifellos nicht erreicht worden, weder in den 2—3 Tagen, die in Versuchsreihe II maximal aufgewendet wurden, noch in der auf 8 Tage ausgedehnten Beobachtungszeit bei Versuchsreihe IV. Wir deuten das Gebiet nach Abb. 4 als Zweiphasengebiet bestehend aus dem Disulfid als unterer und dem Pseudopyrit als oberer Grenzverbindung. Offenbar bildet sich das Nebeneinander der reinen Oberflächen dieser Kristallarten aber nur äußerst langsam aus. Auch die Konzentrationsschwelle IrS_2 wird auf Abb. 5 durchlaufen, ohne daß sich diese Verbindung tensimetrisch markiert. Erst unterhalb $n = 1,9$ beginnt ein Horizontalstück, wie wir es auf Abb. 4 als charakteristisch für das Zweiphasensystem $\text{IrS}_2/\text{Ir}_2\text{S}_3$ kennengelernt haben. Bei den Versuchen von LAAR war es vorgekommen, daß selbst diese Horizontale mehr oder weniger vollständig fehlte und erst beim System $\text{Ir}_2\text{S}_3/\text{Ir}$ konzentrationsabhängige Drucke auftraten. Es war das der Fall, wenn die thermische Vorbehandlung der Präparate nur kurze Zeit gedauert hatte. Jene und die hier soeben geschilderten Erfahrungen waren es, die uns veranlaßten, das Gebiet mit getemperten Präparaten abzusuchen und auch mit diesen lange Zeiten für die Einstellungen aufzuwenden.

§ 5. Röntgenographisches. Die Röntgenbilder wurden mit Co_K -Strahlung nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren aufgenommen. In Tabelle 5 ist der Röntgenbefund an den Präparaten angegeben, die nach der Vorbehandlung und den tensimetrischen Ergebnissen als Gleichgewichtspräparate betrachtet werden dürfen. Die Angaben über Versuchsreihen und Präparatenummern sind die gleichen wie in den Tabellen 3 und 4. Die Konzentrationsangaben stimmen mit denen der Tensimetertabellen nicht genau überein, weil die Bodenkörperkonzentrationen u. a. wegen des Schwefelgehaltes der Gasphase etwas andere sind, als die der kalt entnommenen Röntgenproben. Man unterscheidet drei Kristallarten: das Iridiumsesquisulfid, das Iridiumdisulfid und den Iridiumpseudopyrit; die Bilder sind in Abb. 6 unter *f*, *d* und *a* in typischen Beispielen wiedergegeben. Das Iridiumsesquisulfidbild ist das gleiche

Tabelle 5
Röntgenbefund an Gleichgewichtspräparaten
(getemperte Präparate; ferner alle Präparate unter $n = 1,9$, da hier Tempern
unnötig)

n	Versuchsreihe	Präparat Nr.	Befund
2,65	IV	E 42	Reiner Pseudopyrit (Tiefpunkt von Abbau IV, $p = 50$ mm)
2,65	V	a^1) E 54	Reiner Pseudopyrit
2,64	VI	E 61	Reiner Pseudopyrit (Endpunkt einer Lösungsisothermen)
2,63	V	E 55 a	Pseudopyrit + wenig Fremddlinien unbekannter Herkunft
2,60	V	E 54 a	Reiner Pseudopyrit
2,58	II	E 21	Reiner Pseudopyrit (getempert)
2,48	V	E 53	Pseudopyrit und bestimmt Disulfidlinien
2,46	II	E 22	Pseudopyrit (getempert)
2,37	II	E 23	Pseudopyrit + Disulfid (getempert)
2,32	V	b E 52	Pseudopyrit + Disulfid
2,16	V	E 51	Disulfid + wenig Pseudopyrit
2,05	II	E 26	Disulfid (eine erkennbare Pseudopyrit-Linie)
2,02	III	E 31	Disulfid
1,99	V	d E 50	Disulfid
1,78	VI	E 62	Disulfid + Sesquisulfid
1,77	II	e E 18	Disulfid + Sesquisulfid (sicher kein Pseudopyrit)
1,72	I	E 6	Disulfid + Sesquisulfid
1,67	II	E 19	Disulfid + Sesquisulfid
1,67	II	E 29	Sesquisulfid, wenig Disulfid
1,59	I	E 7	Nur Sesquisulfid erkennbar
1,48	III	f E 32	Reines Sesquisulfid

wie in Abb. 2 (vgl. Kapitel I dieser Abhandlung). Das Iridiumdisulfid gibt ein linienreiches Bild²⁾, das aber einerseits von dem Sesquisulfidbild verschieden, andererseits aber durchaus kein Pyritbild ist. Einem einheitlichen, pyritähnlichen Bilde begegnen wir erst

¹⁾ Die Buchstaben beziehen sich auf Abb. 6.

²⁾ Dieser Röntgenbefund betrifft die im Abbau erhaltenen Gleichgewichtspräparate von Iridiumdisulfid. Ein Präparat aus IrCl_3 und H_2S , das analytisch die Zusammensetzung eines Disulfides besaß, gab ein anderes unscharfes Röntgenbild, war aber ebensowenig wie andere, nicht durch Gleichgewichtsmessungen gesicherte Präparate zu irgendwie verbindlichen Aussagen brauchbar.

bei den Konzentrationen $n = 2,58$ bis $n = 2,65$. Diese pyritähnliche Phase war im System Rh/S bereits bei etwa RhS_2 aufgetreten. Nach Lage und Intensitätsfolge waren diese Linien ebensowenig wie die in der Iridiumreihe von solchen eines echten Pyrits zu unterscheiden. Indessen war das unter Zugrundelegung einer Pyritstruktur berechnete Molekularvolumen von RhS_2 26,2 unvereinbar mit dem pyknometrisch gefundenen Volumen 30. Wir kennzeichnen diese Pseudopyritphase in der Iridiumreihe weiter, wie folgt:

1. ein echter Pyrit kann nicht vorliegen, weil die chemische Zusammen-

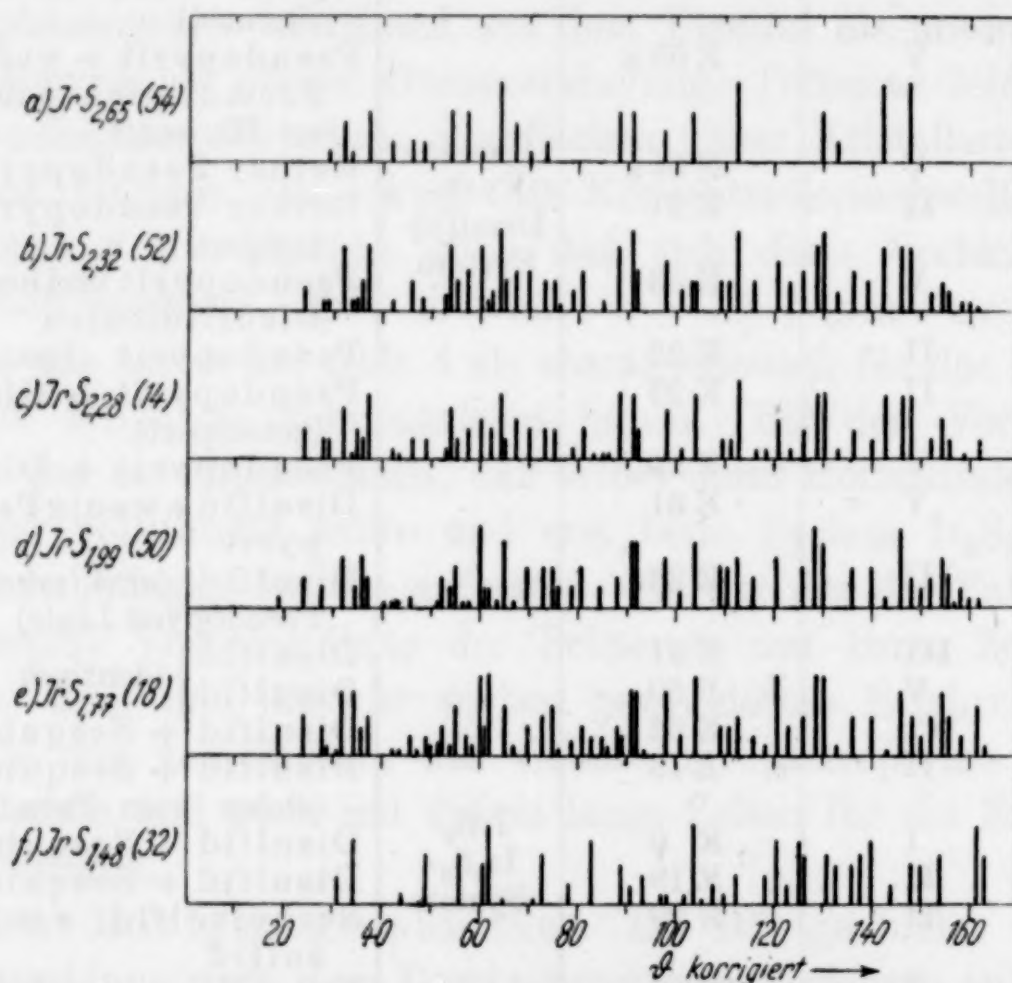


Abb. 6. Röntgenbilder zum System $\text{Ir}_3\text{S}_8/\text{Ir}_2\text{S}_3$

setzung der reinen Pseudopyrit-Grenzphase Ir_3S_8 dem widerspricht; andererseits liegt da, wo IrS_2 der chemischen Zusammensetzung nach vorhanden ist, dem Debyeogramm zufolge sicher kein Pyritgitter vor. 2. Das sich aus der pyknometrisch bestimmten Dichte ergebende Molekularvolumen ist unter Zugrundelegung einer echten Pyritstruktur unvereinbar mit der gefundenen Gitterkonstanten. Berechnet man unter Zugrundelegung einer kubischen Indizierung aber mit verdoppelter Gitterkonstanten $2 \cdot (5,59 \pm 0,02 \text{ \AA})$ bzw. verachtfachtem Elementarbereiche die Zahl Z , d. h. die Zahl der Moleküle IrS_x und wählt x derart, daß das so erhaltene Röntgenvolumen dem pyknometrischen möglichst nahe kommt, so ergibt

sich mit $x = 2,667$ Z zu 21, d. h. die Besetzung des achtfachen Elementarbereiches mit $\text{Ir}_{21}\text{S}_{56}$; dann ist MV_R 40,3, während $\text{MV}_{\text{pyk.}}$ für $\text{IrS}_{2,667}$ 38,8 ist. Hiernach ist diese Formulierung $\text{Ir}_{21}\text{S}_{56}$ möglich, aber keineswegs bewiesen. Im achtfachen Elementarbereiche des echten Pyrits wäre die Formel $\text{M}_{32}\text{S}_{64}$, die Raumbesetzung also viel dichter. 3. In einer nachfolgenden Notiz über Selenide und Telluride von Iridium und Rhodium wird berichtet, daß auf mehreren Bildern dieser in der Zusammensetzung den Sulfiden weitgehend entsprechenden Präparate Linienaufspaltungen zu sehen sind, ein Hinweis auf eine nicht reguläre Kristallsymmetrie. Wäre das Kristallsystem aber nur pseudokubisch, so würde die oben vorgenommene Berechnung von MV_R einen oberen Grenzwert bedeuten, d. h. eine korrekte Berechnung würde sich wahrscheinlich dem Pyknometerwert noch enger anschließen. Hiernach läßt sich vorläufig die Pseudopyritphase als eine pyritähnliche, vielleicht pseudokubische Phase mit verachtfachtem Elementarbereiche und relativ wenig dichter Besetzung des Kristallraumes beschreiben.

Das Konzentrationsgebiet zwischen Iridiumsesquisulfid und Iridiumdisulfid erwies sich röntgenographisch als Zweiphasengebiet (vgl. Tabelle 5); die zwischen den Extremen liegenden Bilder sind Mischbilder in vollkommenem Einklange mit dem tensimetrischen Befunde. Eine entsprechende, und zwar wegen der anfänglichen Problematik der Tensionsanalyse hier sehr willkommene Bestätigung gab die Röntgenographie für das Gebiet zwischen $n = 2$ und $n = 2,65$. Die Bilder sind Mischbilder; mit wachsendem Schwefelgehalte tritt der reine Pseudopyrittyp mehr und mehr in den Vordergrund.

In Tabelle 6 finden sich Bilder von Ungleichgewichtspräparaten. In dem gesamten Bereiche zwischen $n = 1,91$ bis $n = 2,58$ deckt sich der Röntgenbefund praktisch völlig mit dem Röntgenbefund an den Gleichgewichtspräparaten der Tabelle 7. Die tensimetrischen Unstimmigkeiten finden hier also keine Wiederholung. Das darf wohl nicht anders gedeutet werden, als daß das Maßgebende für die tensimetrische Unregelmäßigkeit eine mangelhafte Ausbildung der Phasengrenzflächen ist, wie denn für die Tensimetrie die Einstellung zwischen Gasphase und Kristall an der Kristalloberfläche das an sich Maßgebende ist. Aber die Röntgenographie macht mehr eine Aussage über die durchschnittliche Zusammensetzung der Gesamtmasse des festen Bodenkörpers.

In Tabelle 7 ist die Beschreibung der Röntgenbilder aus den schwefelreichen Gebieten gegeben. Häufig finden sich reine

Tabelle 6

Röntgenbefund an Ungleichgewichtspräparaten
(zwischen $n = 2,65$ und $n = 1,85$)
(Versuchsreihe I und II)

n	Versuchs- reihe	Präparat Nr.	Befund
2,58	II	E 11	Pseudopyrit
2,46	II	E 12	Pseudopyrit
2,37	II	E 13	Pseudopyrit + Disulfid
2,28	II	c ¹⁾ E 14	Pseudopyrit + Disulfid
2,16	II	E 15	Disulfid (Spuren Pseudopyrit)
2,09	I	E 4	Pseudopyrit + Disulfid
2,05	II	E 16	Disulfid + Spuren Pseudopyrit
1,93	II	E 17	Disulfid + Sesquisulfid (Pseudopyrit nicht mehr sicher nachweisbar)
1,91	I	E 5	Disulfid + deutlich Sesquisulfid

Tabelle 7

Röntgenbefund an schwefelreichen Präparaten
aus dem Lösungsgebiet

n	Versuchs- reihe	Präparat Nr.	Befund
2,88	IV	E 41	Disulfid neben vielleicht ganz wenig Pseudopyrit (Ende der freien S- Isothermen)
2,80	V	E 55	Reiner Pseudopyrit (erstes syn- thetisches Präparat)
2,78	II	E 10	Hier tritt regellos Reiner Pseudopyrit (ungetempert; Anfang der Isothermen II)
2,78	II	E 20	bisweilen Im wesentlichen Disulfid, etwas Pyrit (E 10 getempert)
2,75	I	E 1	Disulfid neben Pseudopyrit Reiner Pseudopyrit
2,75	I	E 3	auf Reiner Pseudopyrit (E 1 8 Tage bei 620°)
2,75	I	E 9	Pseudopyrit + Di- sulfid (E 1 14 Tage bei 1000°)
2,65	III	E 30	Pseudopyrit + Disulfid (Anfang von Abbau III; p nicht gemessen)

Pseudopyritbilder, und zwar ohne eine Verschiebung der Linien, d. h. ohne Anzeichen für eine etwa durch die Aufnahme von Schwefelüberschuß bewirkte Gitterweiterung. Das Bild E 55 mit $n = 2,80$ ist beispielsweise von E 54 mit $n = 2,65$ nicht zu unterscheiden. Die Bilder aus dem Lösungsgebiete sind indessen nicht überall die gleichen; bisweilen treten auch Disulfidbilder auf und ein Einfluß des Temperns

¹⁾ Der Buchstabe bezieht sich auf Abb. 6.

(vgl. E 9 mit E 3) macht sich bemerkbar. Eine Regel in dem Auftreten der Bilder der Phasen vermögen wir nicht zu erkennen; aber wenn man sich an die kurz vor Entschwefelung bis zur Grenzverbindung auftretenden Unterschreitungserscheinungen erinnert, so erscheinen diese strukturellen Unregelmäßigkeiten hier nicht ohne Zusammenhang mit jenen.

§ 6. Dichtemessungen. Die unter Petroleum pyknometrisch gemessenen Dichten finden sich mit den zugehörigen Angaben über Schwefelgehalt und Herkunft der Präparate in Tabelle 8. Die Mol-

Tabelle 8
Dichte der höheren Iridiumsulfide

n	Nr. vgl. Tab. 5—7	Darstellungsweise	$d_{25/40}$	Molvolumen
2,80	E 55	Synthese	6,98	40,5
2,64	E 61	Wöhlerpräparat ¹⁾	7,01	39,6
2,63	E 55 a	Synthese	7,42	37,4
2,60	E 54 a	Synthese	7,23	38,2
2,43	E 53 a	Synthese	7,53	36,0
2,29	E 52 a	Synthese	7,79	34,2
1,96	E 50 a	Synthese	8,52	30,0
1,91	E 51 a	Synthese	8,69	29,3
1,78	E 62	Wöhlerpräparat ²⁾	8,77	28,5
1,68	E 19	Wöhlerpräparat ²⁾	8,92	27,7

volumina bestimmen in Abb. 7 zwischen dem Atomvolumen des Iridiums unter Zufügung der Werte aus Tabelle 2 (Ir bis Ir_2S_3 Beobachter EHRLICH) und dem Molekularraume von IrS_2 eine Gerade. Die Wöhlerpräparate höheren Schwefelgehaltes führen zu Werten, die hier und bei Ir_3S_8 etwas über dem Durchschnitt liegen; diese auch bereits von LAAR gemachte Beobachtung deutet darauf, daß die Wöhlerpräparate wohl stärker von Hohlräumen durchsetzt sind als die synthetischen, was bei der Art der Herstellung begreiflich ist. Die Verbindungsgerade zwischen dem Molraume für IrS_2 und dem für $\text{IrS}_{2,8}$ setzt an die eben genannte Gerade mit einer in der

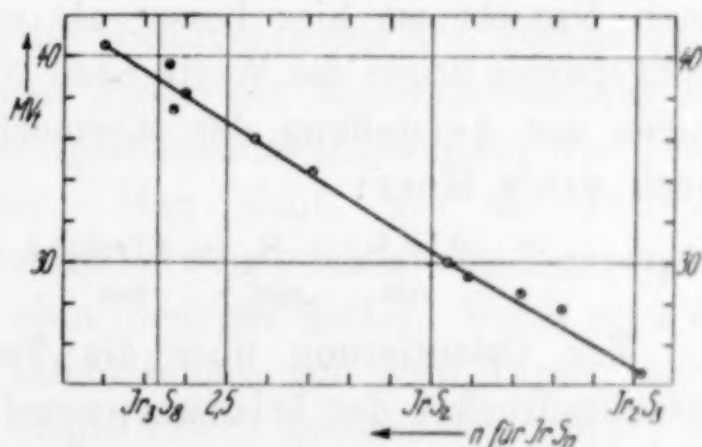


Abb. 7
Molvolumina höherer Iridiumsulfide

¹⁾ Endpräparat einer Isotherme aus dem Lösungsgebiet.

²⁾ Abgebaut.

Abbildung freilich nur ganz schwach erkennbaren Neigung an; die höchsten Sulfide sind also verhältnismäßig etwas weiträumiger. Deutlicher wird das ziffernmäßig, wenn man subtraktiv die Schwefelvolumina berechnet:

Formel	Molvolumen	Dichte $d_{25/4^0}$	Schwefelvolumen
Ir_2S_3	50,0	9,64 ₅	11,0
IrS_2	30,5	8,43	11,0
Ir_3S_8	116,5	7,18	11,4

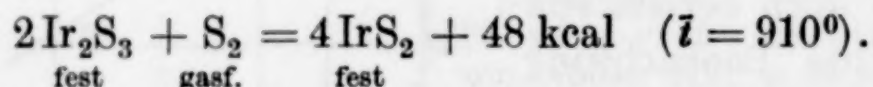
Für Iridiumdisulfid ergibt sich dasselbe Schwefelinkrement wie für Iridiumsesequisulfid; aber das Schwefelinkrement für die Grenzverbindung, die Pseudopyritphase, ist merklich höher. Das steht im Einklang mit unserer vorläufigen Auffassung der Pseudopyritphase (vgl. § 5).

§ 7. Thermochemische Auswertung. Für das Iridiumdisulfid liegen die drei Isothermen der Abb. 4 vor, die eine thermodynamische Berechnung der Dissoziationswärme erlauben:

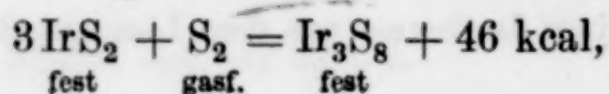
Dissoziationswärmen von Iridiumdisulfid

t^0	T^0	p mm	Q kcal nach VAN'T HOFF	Q_0 kcal Näherungsgl. NERNST
880	1153	52	} 48	50,0
904	1177	75		50,4
944	1217	153		50,5

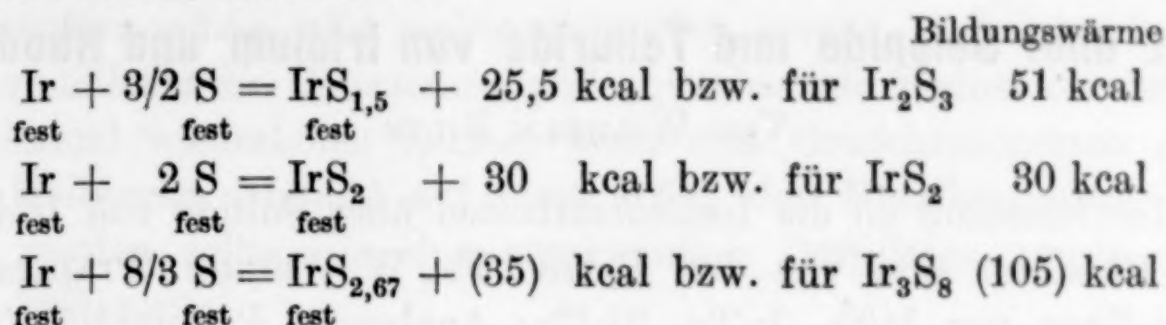
Die Übereinstimmung der Rechnungen nach VAN'T HOFF und nach NERNST ist hier besser als sonst in der Sulfidchemie; auffälligerweise liegen die Werte nach NERNST etwas höher. Wir bevorzugen zur Aufstellung der thermochemischen Gleichung den Wert nach VAN'T HOFF:



Zur Orientierung über die Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes des Iridiumpseudopyrits wurden zwar bei 830⁰ und 855⁰ einige durch mehrere Tage sich erstreckende Versuche gemacht; aber bei der abnormen Trägheit der Einstellung sind die erhaltenen Druckwerte für eine Rechnung nach VAN'T HOFF zu ungenau. Nach NERNST folgt aus der durch viele Messungen belegten 880⁰-Isothermen ($p \sim 400$ mm) die Dissoziationswärme Q_0 :



welcher Wert mit dem Wert 50,5 für die Bildung von IrS_2 aus Ir_2S_3 vergleichbar ist. Mit der Verdampfungswärme rhombischen Schwefels zu gasförmigem S_2 (30 kcal) erhält man dann einschließlich des Iridiumsdisulfids (vgl. Kapitel I) die folgenden Bildungswärmen aus den festen Elementen:



Die Wärmewerte für Ir_2S_3 und IrS_2 sind zuverlässig. Die Bildungswärme von Ir_3S_8 konnte roh geschätzt werden, wenn man den Gang der nach NERNST für alle drei Iridiumsulfide folgenden Bildungswärmen auf die VAN'T HOFF'schen Werte übertrug und damit von den VAN'T HOFF'schen $\text{IrS}_{1,5}$ - und IrS_2 -Werten auf $\text{IrS}_{2,67}$ extrapolierte.

Unmittelbar und annahmefreier gestaltet sich der energetische Vergleich von allen drei Iridiumsulfiden, wenn man die Temperaturen angibt, bei denen der gleiche Dissoziationsdruck ($p = 100$ mm) erreicht wird:

	Dissoziationstemperatur für $p = 100$ mm in $^{\circ}\text{C}$	pro Wertigkeitseinheit in $^{\circ}\text{C}$
Ir_2S_3	1050	130
IrS_2	920	} ~ 83
Ir_3S_8	~ 810	

Die formalen Valenzzahlen des Iridiums in den drei Verbindungen sind 5,33, 4 und 3. In der letzten Spalte der Zusammenstellung sind die einer Valenzzahleinheit entsprechenden Differenzen der Dissoziationstemperaturen angegeben. Man sieht, wie die Differenz zwischen den höheren Iridiumsulfiden einem kleineren Temperaturprung zugeordnet ist, als die zum niederen Sulfid. Wenn man das zeichnet, so erhält man eine Valenzisobare von dem Typus, der in der ersten Abhandlung dieser Reihe 1908¹⁾ beschrieben worden ist.

¹⁾ W. BILTZ, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. 31. Oktober 1908; Z. phys. Chem. 67 (1909), 561.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1937.

Notiz über Selenide und Telluride von Iridium und Rhodium

VON WILHELM BILTZ

Im Anschluß an die Institutsarbeiten über Sulfide von Iridium und Rhodium sind von den Herren FR. W. WRIGGE (Präparative Darstellung von Ir/Se, Ir/Te, Rh/Te; Analysen), P. EHRLICH (Darstellung von Rh/Se, Dichtemessungen) und K. MEISEL (röntgenographische Beobachtungen) einige Erfahrungen gesammelt worden, die hier mitgeteilt werden, weil sie zu den Beobachtungen L. WÖHLER's und H. G. KRALL's¹⁾ an Seleniden und Telluriden von Iridium und Rhodium Ergänzungen bringen.

§ 1. Nach L. WÖHLER und Mitarbeitern bestehen folgende Grenzverbindungen: IrSe_3 , IrTe_3 ; Rh_2Se_5 und RhTe_2 . Wie die Verfasser bereits betonen, scheint es eigenartig, daß das Rhodium nicht die mit Schwefel und mit Selen zu erreichende Grenzverbindung Rh_2Te_5 bilden sollte. Wie sich nunmehr herausstellte, entsteht indessen tatsächlich das Dirhodiumpentatellurid und nicht das Rhodiumditellurid als Grenzverbindung. Aber die Analyse von Rh_2Te_5 bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten und vermag sehr leicht einen Rhodiumwert vorzutäuschen, der auf RhTe_2 stimmt. Wir erhitzen nach den Angaben von WÖHLER und Mitarbeitern Rhodiumtrichlorid mit einem Überschuß an Tellur im Kohlendioxidstrom bei 750° und darauf das Präparat 24 Stunden lang bei 700° im evakuierten Supremaxrohr. Ein zweites Präparat wurde ebenso vorbehandelt, aber 24 Stunden auf 740° erhitzt und langsam, während $1\frac{1}{2}$ Tagen abgekühlt. Um die feinen, wohl ausgebildeten Kriställchen nicht zu zerstören, verzichtete man auf ein Verreiben und ließ das Präparat zur Entfernung des Tellurüberschusses in warmer 2 n-Salpetersäure zerfallen; das Kristallpulver wurde nach Vorschrift weiter mit Lauge, verdünnter Säure und Wasser behandelt. Nach WÖHLER und Mitarbeitern zerlegt man zur Analyse das Tellurid im Chlorstrom, entfernt das Tellurchlorid, reduziert

¹⁾ L. WÖHLER, K. EWALD u. H. G. KRALL, Ber. 66 (1933), 1638; H. G. KRALL, Diplomarbeit Darmstadt.

den Rückstand unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln mit Wasserstoff und wägt ihn als Metall. Tellur- bzw. Selenbestimmungen wurden von WÖHLER und KRALL hier ebensowenig wie in der zitierten Arbeit sonst vorgenommen. KRALL bemerkt beim Iridiumtellurid bereits, daß das Chlorieren und Reduzieren zwei- bis dreimal wiederholt werden müsse. Es stellte sich aber heraus, daß man beim Rhodiumtellurid die Chlorierung und abwechselnde Reduktion sechs- bis zehnmal wiederholen mußte, wenn eine Gewichtskonstanz des zurückbleibenden Metalls auf etwa 0,5% der Metallauswaage erreicht werden sollte. In den gesammelten Destillaten wurde das Tellur bestimmt:

	Präparat I 6 mal je 20 Min. chloriert	Präparat II 10 mal je 2–3 Std. chloriert	Präparat II Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$	Ber. für Rh_2Te_5	Ber. für ReTe_2
Rh	24,9%	25,0%	—	24,4%	28,7%
Te	75,6	75,3	$\geq 74,6\%$	75,6	71,3
	100,5	100,3			
	Rh: Te = 1:2,45				

Bei nur zwei- bis dreimaligem Chlorieren kann man zu Rhodiumgehalten kommen, die dem Ditellurid aber nur zufällig entsprechen. Beim Aufschlusse unseres Präparates II mit Soda und Natrium-superoxyd erhielt man in der alkalischen Lösung etwa 90% der Gesamttellurmenge und das Rhodium in einem gelben Rückstande, der aber noch tellurhaltig war und bei einem zweiten Aufschluß noch weitere 9% der Gesamttellurmenge lieferte. Ein kleiner Rest ist wahrscheinlich noch in dem Rückstande verblieben; aber das ausgebrachte Tellur überschreitet mit 74,6% bereits die für Ditellurid berechnete Menge von 71,3% so wesentlich, daß man auf diesem unabhängigen analytischen Wege eine Sicherung der Pentatelluridformel hat. Damit ist festgelegt, daß die Grenzverbindungen des Rhodiums mit Schwefel, Selen und Tellur denselben Formeltypus Me_2X_5 haben. Hinsichtlich des Sulfides war dies auch durch das tensionsanalytische Zustandsdiagramm erwiesen¹⁾. Das Dirhodiumpentaselenid, Rh_2Se_5 , stellte man hier nach den Angaben von WÖHLER und KRALL her; nur unterwarf man zur Homogenisierung und endgültigen Umsetzung das zunächst anfallende Präparat noch einem vierzehntägigen Tempern bei 700° unter Zusatz überschüssigen Selens:

¹⁾ R. JUZA, O. HÜLSMANN, K. MEISEL u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 369.

Rh	Se	Rh : Se
34,6%	65,7%	1 : 2,48

§ 2. Bei der Herstellung der höchsten Sulfide des Rhodiums und Iridiums¹⁾ waren in doppelter Hinsicht Abweichungen von den WÖHLER'schen Erfahrungen aufgetreten: erstens war es schwierig, die Umsetzung mit dem Edelmetallchlorid so vollständig zu gestalten, daß die Präparate chlorfrei wurden, und zweitens wurde nicht die Grenzverbindung IrS_3 , sondern eine niedrigere erreicht. Bei der Reaktion von Iridiumtrichlorid mit Selen machte die Beseitigung des Chlors erhebliche Schwierigkeiten. Das Reaktionsprodukt zwischen IrCl_3 und Selen wurde wie folgt nachbehandelt:

	Ir	Se	IrCl_3	Ir : Se
40 Stunden bei 440° im Rohr getempert	43,7%	53,7%	2,6%	1 : 3,01
30 Stunden bei 700° mit Se-Überschuß im Rohr getempert	46,0	53,6	—	1 : 2,84

Die Entfernung des nicht verbundenen Selen erfolgte jeweils mit Kaliumcyanidlösung. Bei der Umsetzung von Iridiumtrichlorid mit Tellur erhielt man, wahrscheinlich wegen der hier anzuwendenden hohen Temperatur (Reaktion bei 750°; Tempern bei 700°) ohne weiteres hochprozentige und chlorfreie Präparate:

Ir	Te	Ir : Te
34,5%	65,9%	1 : 2,89

§ 3. Von den vier Grenzverbindungen wurden unter Petroleum bzw. Toluol die Dichten bestimmt:

	d_{40}^{25}	Molvolumen
$\text{RhSe}_{2,48}$	6,96	43,0
$\text{RhTe}_{2,45}$	8,43	49,2
$\text{IrSe}_{2,89}$	8,05	52
$\text{IrTe}_{2,89}$	9,5	59

Die Genauigkeit der Dichtebestimmungen gibt hier nicht mehr als eine Orientierung über die Raumbeanspruchung zwecks späterer genauerer röntgenographischer Aussagen. Bei der subtraktiven Auswertung folgt aus den Molekularräumen der obigen Zusammenstellung für Selen das Rauminkrement 14,5, für Tellur 17. Der erste

¹⁾ R. JUZA, O. HÜLSMANN, K. MEISEL u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 380 und W. BILTZ, J. LAAR, P. EHRLICH u. K. MEISEL in der hier vorangehenden Abhandlung.

Wert deckt sich mit dem Normalwert aus der „Raumchemie“ weitgehend; der zweite ist merklich kleiner als der Normalwert 19.

§ 4. Nach dem Charakter der DEBYE-Bilder zu urteilen, gehören die Kristalle aller vier Stoffe dem pyritähnlichen Typ an, den wir bei den Sulfiden als „Pseudopyrittyp“ kennengelernt hatten. Dies ist hier ebenso beachtlich wie dort, weil kein einziger der Stoffe die chemische Zusammensetzung eines Pyrits besitzt. Wesentlich ist die auf einigen Bildern merkbare Aufspaltung von Pyritlinien in mehrere Einzellinien.

- | | |
|----------------------|--|
| $\text{RhSe}_{2,48}$ | Linienaufspaltung in Einzellinien deutlich; |
| $\text{RhTe}_{2,45}$ | geringe Linienaufspaltung wahrscheinlich; |
| $\text{IrSe}_{2,89}$ | Linienaufspaltung fehlt oder ist nur sehr gering; ein Abbaupräparat „ $\text{IrSe}_{2,5}$ “ gab dasselbe Bild; |
| $\text{IrTe}_{2,89}$ | geringe Linienaufspaltung wahrscheinlich. |

Das Vorhandensein von Linienaufspaltungen widerspricht der regulären Symmetrie und deutet auf einen pseudokubischen Charakter der Kristalle.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Reaktion eingegangen am 5. Juni 1937.

Umwandlungen in Kristallen mit Gitterstörungen

Von G. TAMMANN

Mit 2 Abbildungen im Text

In den letzten Jahren sind für viele kristallisierte Stoffe auf röntgenographischem Wege Gitterstörungen festgestellt worden. Gemeinsam diesen Kristallen mit Gitterstörungen ist, daß sie bei Temperaturen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte entstanden sind, daß beim Erhitzen die Gitterstörungen allmählich verschwinden und beim Abkühlen nicht wieder auftreten. Im Zusammenhang mit jenen Gitterstörungen sind auch eine Reihe anderer Eigenschaften verändert, welche ebenfalls beim Erhitzen allmählich in die normalen übergehen.

Im folgenden soll darauf hingewiesen werden, daß nicht nur bei Metallen, sondern auch bei anderen kristallisierten Stoffen Gitterstörungen auftreten, wenn ihre Kristalle bei Temperaturen tief unter ihrem Schmelzpunkt entstanden sind.

Bei Metallen treten Gitterstörungen auch auf, wenn sie bei Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes verformt, kalt bearbeitet werden; hierbei ändern sich auch die anderen Eigenschaften. Beim (sukzessiven) Erhitzen tritt eine Erholung von der Kaltbearbeitung ein, und zwar in einem Temperaturintervall. Die Metalle, durch die Kaltbearbeitung in den harten Zustand gebracht, werden beim Erhitzen weich. Könnte man die nichtmetallischen Kristalle ähnlich wie die Metalle walzen oder kalt formverändern, so würde man ähnliche Gitterstörungen und sonstige Eigenschaftsänderungen an ihnen beobachten. Hierauf weisen folgende Erfahrungen:

1. Ein Salz, welches sich ausnahmsweise bei 20°C weitgehend kalt verformen läßt, ist das geschmolzene Chlorsilber. Durch das Walzen nimmt seine Dichte ab und seine Härte zu. Beim Erhitzen eines Walzstreifens aus Chlorsilber von 99% Walzgrad nimmt zwischen 125 und 200° seine Härte auf den ursprünglichen Wert ab und seine Dichte zu.

2. Auch durch Pulvern, eine allerdings wenig definierte Art der Kaltbearbeitung, wird nachweislich eine Eigenschaft, die Temperatur des Beginns der Graustrahlung, erheblich erniedrigt. Beim Erhitzen fester Körper beginnen sie bei etwa 400° ein sehr schwaches Licht, das Graulicht, auszusenden. Zerreibt man durchsichtige Salzkristalle und erhitzt sie langsam, so beginnen sie grau zu strahlen bei einer Temperatur, welche $30\text{--}100^{\circ}$ tiefer liegt als die Temperatur des Beginns der Graustrahlung, nachdem die Salzpulver auf 600° erhitzt waren¹⁾.

3. Durch Zerreiben wird das weiße Zinkoxyd zuerst gelblich, dann hellbraun; dieses hellbraune Zinkoxyd wird durch Kathodenstrahlen nicht mehr zur Fluoreszenz angeregt. Nach dem Erhitzen wird das zerriebene Zinkoxyd wieder weiß und verhält sich auch sonst normal²⁾.

4. Beim Zerreiben des gelben Vanadinpentoxydes (V_2O_5) wird es grün; beim Erhitzen zwischen 300 und 470° kehrt seine ursprüngliche Farbe wieder. Auch das Absorptionsvermögen und das Reaktionsvermögen ändern sich durch das Zerreiben³⁾.

5. Beim Zerreiben der phosphoreszierenden Sulfide (z. B. SrS oder BaS mit geringen Zusätzen von Cu oder Bi) ändert sich ihre Farbe und ihre Phosphoreszenz nimmt ab; durch Erhitzen kehrt die ursprüngliche Farbe und die Fähigkeit zu phosphoreszieren zurück⁴⁾.

5. Durch Erhitzen der Pulver von Silikaten werden ihre Röntgeninterferenzen schärfer, ähnlich wie beim Erhitzen kalt bearbeiteter Metalle.

Die aufgezählten Änderungen der Eigenschaften durch Kaltbearbeitung und ihre umgekehrten Änderungen beim Erhitzen gehören zu ein und derselben Gruppe von Umwandlungen, welche in allen Stoffen vor sich gehen kann, nämlich zu den irreversiblen Umwandlungen ohne Umkristallisation.

Man unterscheidet zwei Gruppen von Umwandlungen in kristallisierten Stoffen, die Umwandlungen mit Umkristallisation, polymorphe oder Phasenumwandlungen, und die Umwandlungen ohne Umkristallisation und bei diesen zwischen reversiblen und irreversiblen. Zu den reversiblen gehört z. B. der Verlust und die Wiederkehr des

¹⁾ G. TAMMANN, F. NEUBERT u. W. BOEHME, Ann. Phys. 15 (1932), 317.

²⁾ I. TAFEL, Ann. Phys. 11 (1903), 613.

³⁾ C. KRÖGER Z. anorg. u. allg. Chem. 227 (1936), 376.

⁴⁾ P. WAENTIG, Z. phys. Chem. 5 (1905), 435.

Ferromagnetismus, zu den irreversiblen die Änderungen beim Erhitzen kalt bearbeiteter Kristalle und von Kristallen, welche bei Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes entstanden sind.

Von diesen irreversiblen Umwandlungen ohne Umkristallisation ist die Erholung der Metalle von ihrer Kaltbearbeitung besonders eingehend untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden auch für die weitere Untersuchung der Kristalle mit Gitterstörungen von Bedeutung sein, daher mögen sie aus einer Übersicht der Resultate¹⁾ hier wiederholt werden.

Nach einer bestimmten Kaltverformung des Metalles, bestimmter Walz- oder Ziehgrad, wurde die Probe je 30 Minuten lang sukzessiv auf bestimmte wachsende Temperaturen erhitzt und darauf nach ihrer Abkühlung auf 20° die zu messende Eigenschaft bestimmt.

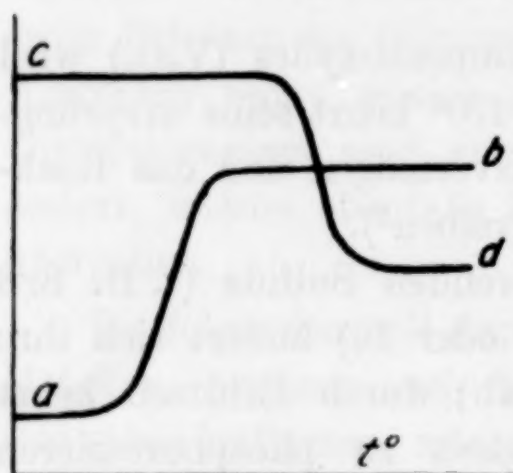


Abb. 1

Die Werte der Eigenschaften ändern sich bei tieferen Erhitzungstemperaturen nicht, darauf tritt in einem gewissen Temperaturintervall die Änderung der Eigenschaft, die Erholung, ein und nach weiteren Erhitzen ändert sich die betreffende Eigenschaft nicht mehr. Wenn bei der Kaltbearbeitung die Werte der betreffenden Eigenschaft abnehmen, so wachsen sie bei der Erholung auf der Linie *a—b* (Abb. 1); wenn sie bei der

Kaltbearbeitung zunehmen, so sinken sie bei der Erholung auf der Linie *c—d*. Diese Linien sind durch Wendepunkte ausgezeichnet, bei denen der Einfluß der Erhitzungstemperatur ihr Maximum hat. Die Temperaturen dieser Wendepunkte können für verschiedene Eigenschaften zusammenfallen, wie beim Kupfer; sie können sich aber auch unterscheiden wie beim Eisen oder Nickel.

Die Resultate über die Erholung metallischer Stoffe von ihrer Kaltbearbeitung sind im folgenden zusammengestellt.

Bei jedem Metalle der natürlichen Gruppe Cu, Ag, Au fallen die Erholungskurven der Härte, des elektrischen Widerstandes, der Federkraft, der Thermokraft, der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertröpfchen usw. bei gleichen Verformungsgraden zusammen, ihre Wendepunkte liegen bei derselben Temperatur. Bei dieser Temperatur liegt auch das Maximum der Wärmeentwicklung, die aus der durch die Kaltbearbeitung erhöhten potentiellen Energie

¹⁾ G. TAMMANN, Z. Metallkunde 28 (1936), 6—17.

stammt. Hieraus ist zu schließen, daß die genannten Eigenschaften durch ein und denselben Veränderungsvorgang in den Atomen durch die Kaltverformung verändert werden.

Anders ist es beim Fe und Ni, sowie beim Pt und Pd. Beim Fe und Ni erholen sich der elektrische Widerstand und die Federkraft in demselben Temperaturintervall, das erheblich tiefer liegt als das, in dem sich die Härte erholt, und dasselbe gilt auch für Pt und Pd. Dementsprechend ist anzunehmen, daß durch einen Veränderungsvorgang in den Atomen dieser Metalle der elektrische Widerstand beeinflußt wird, durch einen anderen die Härte. Die Härte erholt sich erst, nachdem ein neues Korn entstanden ist, also eine vollständige Umkristallisation stattgefunden hat.

Röntgenographische Untersuchungen lehrten, daß sich bei der Kaltbearbeitung die Abstände der Netzebenen ändern, die scharfen Interferenzlinien verbreitern sich, werden diffus, die Abstände der Netzebenen erhalten also verschiedene Werte. Nachdem sich das Metall durch Erhitzen von der Kaltbearbeitung erholt hat, werden die zuvor diffusen Linien wieder schmal und scharf. Der Grund für die Änderung der Netzebenenabstände ist in einer Änderung der Kraftfelder um die Atome zu suchen, und wenn sich das Kraftfeld um ein Atom ändert, so muß auch im Atom selbst eine Änderung vor sich gegangen sein.

Die Erholung von der Kaltbearbeitung bei Metallen gleicher Gitterarten vollzieht sich in verschiedener Weise. Cu, Al, Ni und Pt haben dasselbe kubisch flächenzentrierte Gitter, und doch treten bei ihrer Erholung sehr bedeutende Unterschiede auf. Die Änderung der Eigenschaften durch die Kaltbearbeitung wird nicht nur durch die Gitterart bestimmt, sondern auch von der Stellung der das Gitter besetzenden Atome im periodischen System. Diese Tatsache sagt aus, daß in den Atomen der Metalle, die zu verschiedenen natürlichen Gruppen des periodischen Systems gehören, verschiedene Vorgänge bei der Kaltbearbeitung sich vollziehen.

Mit noch größerer Deutlichkeit spricht folgende Erfahrung dafür, daß der Grund für die Änderung der Eigenschaften in Änderungen der Atome selbst, welche Änderungen ihrer Kraftfelder bedingen, zu suchen ist. Auf den Erholungskurven des elektrischen Widerstandes von Cu und Ag findet sich ein Wendepunkt, bei der Temperatur dieses Wendepunktes liegt auch das Maximum der Wärmeentwicklung bei der Erholung von der Kaltbearbeitung. Dagegen finden sich auf den Erholungskurven des Widerstandes der Misch-

kristalle von Cu mit Zn, Sn, Mn oder Au je zwei Wendepunkte, den beiden Wendepunkten der Cu-Zn-Mischkristalle entsprechen auch Maxima der Wärmeentwicklung. (Nur diese Mischkristalle sind auf ihre Wärmeentwicklung hin untersucht worden.) Auch auf den Erholungskurven des Widerstandes der Mischkristalle des Ag mit Zn, Cd oder Au finden sich zwei Wendepunkte. Dasselbe gilt für die Mischkristalle des Fe mit Al, Si, V oder Cr. Auch für die Erholungskurven der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes dieser Mischkristalle trifft das zu.

Es sprechen also zwei Erfahrungen dafür, daß bei der Kaltbearbeitung Veränderungen in den Atomen sich vollziehen:

1. Bei gleichen Gitterarten können die Wirkungen der Kaltbearbeitung auf ein und dieselbe Eigenschaft sehr verschieden sein. Cu und Al kristallisieren beide im flächenzentrierten Gitter; durch Kaltbearbeitung wird der elektrische Widerstand des Cu erhöht, aber der von reinem Al nicht verändert, beide Metalle gehören zu verschiedenen Gruppen des periodischen Systems. Ebenso kommt dem Cu und Ni dieselbe Gitterart zu, aber die Erholung ihrer Eigenschaften von den Folgen der Kaltbearbeitung vollzieht sich in ganz verschiedener Weise. Beim Cu erholen sich alle Eigenschaften in demselben Temperaturintervall, beim Ni aber erholen sich der elektrische Widerstand und die elastischen Spannungen in einem erheblich tieferen Temperaturintervall als die Härte und die magnetische Induktion.

2. Bei reinen Metallen findet sich auf den Erholungskurven des elektrischen Widerstandes ein Wendepunkt, bei ihren binären Mischkristallen aber zwei.

Im folgenden soll auf das Auftreten von Gitterstörungen und abweichenden Eigenschaften bei Kristallen hingewiesen werden, die bei Temperaturen entstanden sind, welche weit unter ihren betreffenden Schmelzpunkten liegen. Diese Übersicht wird gegliedert nach der stofflichen Zusammensetzung der Kristalle; also Metalle, Kohlenstoff und Oxyde.

I. Metalle

Bei Temperaturen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte können metallische Kristalle hergestellt werden durch Elektrolyse, durch Kondensation ihrer Dämpfe auf tief gekühlten Körpern und durch Zersetzung von Verbindungen, wie Fe oder Ni, durch Zersetzung ihrer Carbonyle.

Elektrolytisch abgeschiedene Metalle¹⁾. Beim Eisen und Zink, die bei 20° elektrolytisch abgeschieden worden sind, wurden deutliche Gitterstörungen gefunden, welche nach dem Erhitzen auf 570° beim Eisen und auf 220° beim Zink abnahmen; dementsprechend nimmt die Härte beider elektrolytisch abgeschiedenen Metalle beim Erhitzen in gewissen Temperaturintervallen ab und auch ihre Auflösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure bzw. Salzsäurelösungen. Auch die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen im harten Zustand ist größer als die von solchen im weichen Zustande. Die beiden aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze abgeschiedenen Metalle ähneln also bezüglich der Änderung ihrer Eigenschaften beim Erhitzen den kalt bearbeiteten Metallen im harten Zustande. Wenn die elektrolytische Abscheidung eines Metalles bei einer Temperatur vorgenommen wird, welche über seinem Erholungsintervall von der Kaltbearbeitung liegt, so hat es die normalen Eigenschaften des betreffenden Metalles im weichen Zustande; wenn die Abscheidung unterhalb des Erholungsintervalls von der Kaltbearbeitung erfolgt, so ähneln seine Eigenschaften denen des Metalles im harten Zustande. Durch Erhitzen können die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, deren Eigenschaften denen der Metalle im harten Zustande ähnlich sind, in den weichen Zustand übergeführt werden.

Bei tiefen Temperaturen durch Kondensation von Metалldämpfen entstandene Metallschichten. R. SUHRMANN und G. BARTH²⁾ haben Metallspiegel durch Aufdampfen im Vakuum auf Quarzglasplatten hergestellt, deren Temperatur $T = 20^\circ$ oder $T = 80^\circ$ betrug. Diese Metallspiegel aus Cu, Ag, Au, Cd, Tl und Pb hatten die Dicke von 250—600 $\mu\mu$, enthielten also 500—1000 Atom-schichten. Von der Aufdampf-temperatur wurden die Spiegel erwärmt und ihr elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Mit wachsender Temperatur nahm der Widerstand der Metallschichten irreversibel ab, während bei Metallen im weichen Zustand derselbe mit wachsender Temperatur zunimmt.

Es wäre erwünscht, für noch dickere, bei tiefen Temperaturen aufgedampfte Metallschichten Gitterstörungen nachzuweisen und die Änderungen der Eigenschaften der Schichten nach sukzessivem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen zu bestimmen.

¹⁾ G. TAMMANN u. H. JAACKS, Z. anorg. u. allg. Chem. 227 (1936), 249.

²⁾ R. SUHRMANN u. G. BARTH, Z. Physik 103 (1936), 133.

Nickel und Eisen, aus ihren Carbonylen bei Temperaturen unter 100° hergestellt. An einem kompakten Nickelstück, das bei $60-70^{\circ}$ aus Nickelcarbonyldampf hergestellt war und das uns die I. G. Farbenindustrie in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, wurde nach dem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen bei 20° die Härte nach dem Kugeleindruckverfahren (Kugeldurchmesser 2,5 mm, Belastung 40 kg und Belastungsdauer 30 Sekunden) bestimmt und die

Durchmesser der Kugeleindrücke ausgemessen.

In Abb. 2 sind durch Punkte bezeichnet die Durchmesser der Kugeleindrücke in Nickel aus Nickelcarbonyl nach einstündigem Erhitzen auf die entsprechenden Temperaturen; durch stehende Kreuze sind die Durchmesser der Kugeleindrücke in einem Streifen von umgeschmolzenem Mondnickel vom Walzgrad von 60% bezeichnet und mit Kreisen die Durchmesser der Kugeleindrücke in umgeschmolzenem Nickel aus Nickelcarbonyl.

Nach dem Erhitzen des Nickels aus Nickelcarbonyl auf Temperaturen über 400° beginnen die Durchmesser der

Kugeleindrücke an zu wachsen; in derselben Weise ändern sie sich auf dem harten Nickelstreifen mit 60% Walzgrad, während die Durchmesser der Kugeleindrücke auf dem umgeschmolzenen Nickel sehr viel größer sind und sich bis 500° nicht ändern.

Das aus Nickelcarbonyl bei $60-70^{\circ}$ hergestellte Nickel hat also eine Härte, welche der des harten Nickels mit dem Walzgrad von 60% gleich ist und sich beim Erhitzen in derselben Weise wie dieses ändert. Nach dem Erhitzen auf etwa 800° sind die Härten des gewalzten und des aus Nickelcarbonyl hergestellten Nickels dem des weichen Nickels gleich geworden.

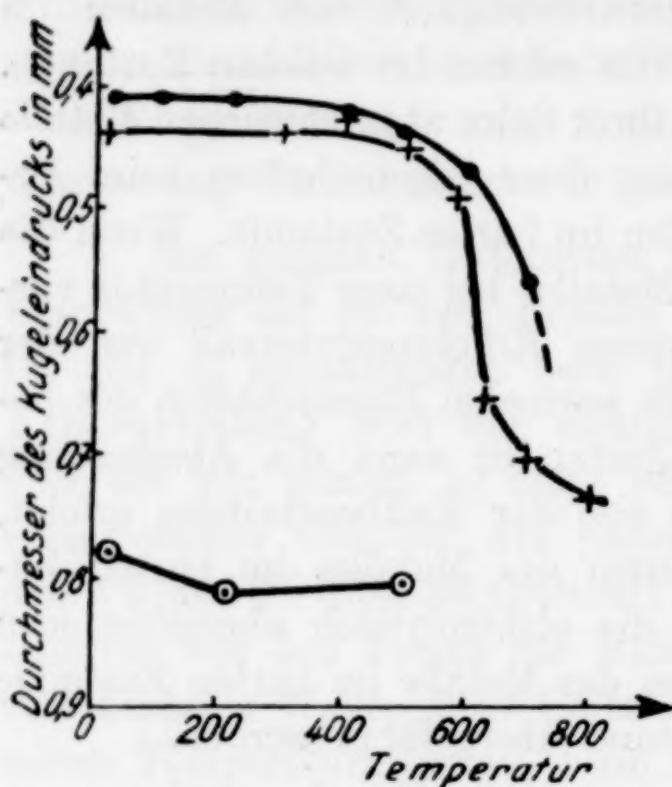


Abb. 2. Kugeleindruckdurchmesser für Ni in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur

- — Ni aus Nickelcarbonyl
- + — umgeschmolzenes Mondnickel, 60% Walzgrad
- ⊙ — umgeschmolzenes Ni aus Nickelcarbonyl

Auf Gitterstörungen wurde das Nickel aus Nickelcarbonyl nicht untersucht. Im Eisen, das aus Eisencarbonyl bei 200—250° hergestellt war, sind von R. BRILL¹⁾ solche nachgewiesen.

2. Kohlenstoff

Durch Verkohlen organischer Stoffe kann Kohlenstoff bei Temperaturen weit unterhalb seines Schmelzpunktes hergestellt werden. Die röntgenographische Untersuchung verschiedener Kohlepräparate, die bei niederen Temperaturen hergestellt waren, ergab nach U. HOFMANN und D. WILM²⁾ Gitterstörungen. Die Netzebenen parallel der hexagonalen Basisebene folgen einander in gleichen Abständen, aber die Kohlenstoffatome auf ihnen liegen nicht auf Geraden senkrecht zur Basisebene wie beim Graphit. Mit wachsender Glühtemperatur werden die Gitter der bei tieferen Temperaturen hergestellten Kohlepräparate dem des Graphits ähnlicher. Bei Retortenkohle verschwinden alle Gitterstörungen nach dem Erhitzen auf 1400° und das Gitter wird mit dem des natürlichen Graphits oder dem des Achesongraphits identisch. Mit wachsender Glühtemperatur nimmt das Absorptionsvermögen der Kohle stark ab.

3. Oxyde

Im folgenden sei noch kurz auf analoge Erscheinungen bei der Bildung von Oxyden aus ihren Hydraten bei Temperaturen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte hingewiesen.

Die Oxyde sind größtenteils feine Pulver, an denen sich eine Reihe von Eigenschaften, wie die Härte, das elektrische Leitvermögen usw. nicht wie bei den Metallen bestimmen lassen. Auch die Verbreiterung der Röntgeninterferenzen brauchen nicht auf Gitterstörungen hinzuweisen, sondern können zum Teil auch durch das feine Korn der Oxyde bedingt sein.

Über die Eigenschaften von Oxyden, welche bei tiefen Temperaturen durch Entwässern ihrer Hydroxyde hergestellt wurden, haben besonders G. F. HÜTTIG und R. FRICKE mit ihren Mitarbeitern berichtet und ihre Resultate in Buchform zusammengefaßt³⁾. Auf einige ihrer Resultate sei noch besonders hingewiesen.

¹⁾ R. BRILL, Z. Physik 105 (1937), 378.

²⁾ U. HOFMANN u. D. WILM, Angew. Chem. 48 (1936), 375.

³⁾ Hydroxyde und Oxydhydrate. R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Leipzig 1937.

Die bei etwa 200° entwässerten Oxyde des BeO^1), ZnO^1) und Fe_2O_3^2) zeigen Gitterstörungen und erhöhte Lösungswärmen im Vergleich zu den geglühten Oxyden.

Es ist zu erwarten, daß bei sukzessivem Erhitzen der bei tieferen Temperaturen hergestellten Oxyde die Lösungswärmen und die Gitterstörungen in einem Temperaturintervall abnehmen werden.

Auch die Art der Verbindung, aus der das Oxyd bei tieferen Temperaturen hergestellt wird, ist auf seine Gitterstörungen und Eigenschaften von Einfluß, über Al_2O_3 und SrCl_2 vgl. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 164, über ZnO G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 249, über Fe_2O_3 G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 213 und **226** (1936), 97.

Bei den Reaktionen zweier kristallisierter Stoffe zeigt die neu-gebildete Kristallart Gitterstörungen, welche bei weiterem Erhitzen abnehmen³⁾.

Bei sukzessivem Erhitzen sollten sich die Eigenschaften der bei Temperaturen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte entstandenen Kristallarten in der Weise ändern, wie es die Linien *a b* oder *c d* der Abb. 1 beschreiben.

¹⁾ R. FRICKE u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 127; **214** (1933), 177.

²⁾ R. FRICKE u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **43** (1937), 13.

³⁾ G. F. HÜTTIG, Angew. Chem. **49** (1936), 888.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1937.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd

6. Mitteilung

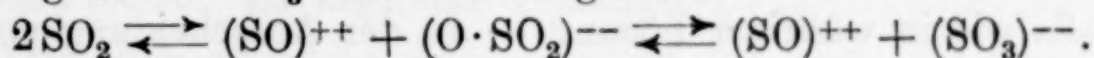
Über Oxydations- und Reduktionsreaktionen, über die Bildung von Komplexverbindungen und über das amphotere Verhalten von Sulfiten in flüssigem Schwefeldioxyd

Von GERHART JANDER und HEINZ IMMIG

Mit 4 Abbildungen im Text

I. Zusammenhang

Nachdem bereits von WALDEN und CENTNERSZWER¹⁾ und von anderen²⁾ festgestellt worden war, daß verflüssigtes Schwefeldioxyd ein gutes Lösungs- und Ionisierungsmittel ist, wurden in einer Reihe vorhergehender Arbeiten³⁾ von uns die Untersuchungen wieder aufgenommen und die Gesichtspunkte dargelegt, unter denen sich die Chemie der in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Substanzen zwanglos und systematisch behandeln läßt. Die schwache Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds wurde auf eine geringe Dissoziation in doppelt positiv geladene SO-Ionen und in doppelt negativ geladene SO₃-Ionen zurückgeführt



Auf dieser Grundlage konnte ein „Sulfitosystem“ der Verbindungen entwickelt werden, die sich in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst zueinander verhalten, wie Säuren, Basen und Salze in Wasser. Dieses „Sulfitosystem“ entspricht also dem „Aquosystem“ der Verbindungen in Wasser und dem „Ammonosystem“⁴⁾ der Verbindungen in verflüssigtem Ammoniak. Es wurden u. a. „säurenanaloge“ und

¹⁾ P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER, Ber. **32** (1899), 2862; Z. anorg. Chem. **30** (1902), 145; Z. phys. Chem. **42** (1903), 432.

²⁾ T. POLAK VON DER GOOT, Z. phys. Chem. **84** (1913), 419; F. FRIEDRICH, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 373; P. A. BOND u. Mitarbeiter, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 348; **51** (1929), 2916; **56** (1934), 2028; F. DE CARLI, Gazz. chim. Ital. **57** (1927), 347.

³⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. (A), **178** (1936), 57; **179** (1937), 43; Ber. **70** (1937), 251; Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1937), 405; **232** (1937), 229.

⁴⁾ E. C. FRANKLIN, Amer. chem. Journ. **47** (1912), 285; Journ. Am. chem. Soc. **46** (1924), 2137; L. F. AUDRIETH, Z. angew. Chemie **45** (1932), 385.

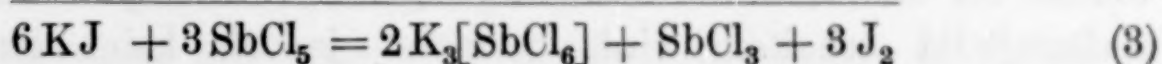
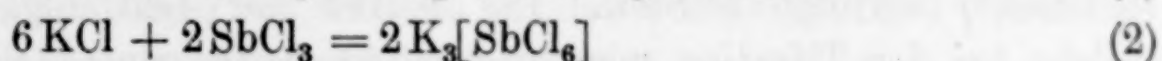
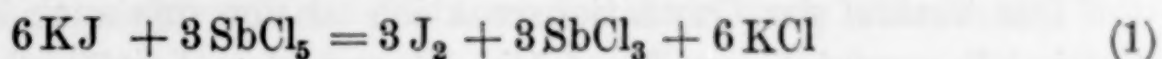
„basenanaloge“ Stoffe untersucht und mit ihnen in flüssigem Schwefeldioxyd Umsetzungen durchgeführt, welche den Neutralisationen in Wasser entsprechen. Durch derartige und andere Reaktionen ließ sich ferner auch die Konstitution und das Verhalten der bisher nicht bekannten, substituierten und nicht substituierten Thionyl-diammonium-Verbindungen z. B. des Thionyl-diammonium-Chlorids $[(\text{NH}_3)_2\text{SO}]\text{Cl}_2$, des Thionyl-ditriäthylammonium-Sulfits $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2\text{SO}\}\text{SO}_3$ u. a. m. klar stellen. In der vorliegenden Arbeit sollen nun weitere Reaktionen mitgeteilt werden, welche die Ähnlichkeit der Verhältnisse in den beiden Lösungsmitteln „Wasser“ und „flüssiges Schwefeldioxyd“ abermals erkennen lassen. Es werden Oxydations- und Reduktionsvorgänge, Bildungen von Komplexverbindungen und das amphotere Verhalten von Aluminiumsulfid $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ „säurenanalogen“ und „basenanalogen“ Schwefeldioxydlösungen gegenüber behandelt.

2. Oxydations- und Reduktionsreaktionen

Das flüssige Schwefeldioxyd allein kann kaum als Reduktionsmittel bezeichnet werden. Das läßt sich z. B. daran erkennen, daß aus den Auflösungen von Brom, Jod und von anderen Oxydationsmitteln in verflüssigtem Schwefeldioxyd diese nach dem Abdunsten des Lösungsmittels praktisch unverändert zurück erhalten werden. Eine reduzierende Wirkung jedoch z. B. auf Jod besitzen die SO_3^{--} -Ionen; sie verhalten sich in Schwefeldioxydlösungen also ebenso wie in wäßriger Lösung. Oxydationsmittel andererseits kann man — gleichfalls wie in wäßriger Lösung — an der Ausscheidung von Jod aus einer Auflösung des auch in verflüssigtem Schwefeldioxyd leicht löslichen Kaliumjodids erkennen. Eine Jodausscheidung tritt sofort ein bei der Einwirkung von Ferrichlorid oder Antimonpentachlorid auf Kaliumjodid, sie ist erkennbar an der rotbraunen Färbung des in Schwefeldioxyd mäßig löslichen Jods. Die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Kaliumjodid eignet sich jedoch weniger gut für eine eingehendere Untersuchung, weil Ferrichlorid in flüssigem Schwefeldioxyd nur in geringem Maße löslich ist. Oxydations- und Reduktionsreaktionen, die sich besser für eine nähere Untersuchung eignen, sind die Oxydation von Kaliumjodid durch Antimonpentachlorid und die Reduktion von elementarem Jod durch die Sulfitionen von Thionyl-ditriäthylammonium-Sulfid $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2\text{SO}\}\text{SO}_3$, das sich bei der Auflösung von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd bildet¹⁾.

¹⁾ G. JANDER u. K. WICKERT, Z. phys. Chem. (A) 178 (1936), 68; Ber. 70 (1937), 251.

Die Oxydation des Kaliumjodids mittels Antimonpentachlorid verläuft in folgender Weise:



Neben der Oxydation findet also gleichzeitig die Bildung einer Komplexverbindung statt, des Trikalium-Hexachloroantimonits. Der Verlauf der Reaktionen nach den gegebenen Formulierungen ließ sich durch analytische Untersuchungen und durch konduktometrische Titrations feststellen. Von den Reaktionspartnern sind nämlich Kaliumjodid, Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid verhältnismäßig leicht in verflüssigtem Schwefeldioxyd löslich, Jod aber nur mäßig, Trikalium-Hexachloroantimonit recht wenig und Kaliumchlorid in außerordentlich geringem Maße. Beim Versetzen einer Auflösung von etwa 0,5 g Antimonpentachlorid in 20 cm³ Schwefeldioxyd mit der nach der Reaktionsgleichung (3) äquivalenten Menge Kaliumjodid fällt der größte Teil des gebildeten Komplexsalzes K₃[SbCl₆] einheitlich kristallin aus. Die mit flüssigem Schwefeldioxyd gründlich ausgewaschene Verbindung sah nicht rein weiß, sondern schwach gelblich aus und hatte die Zusammensetzung 23,5% K, 27,4% Sb und 46,3% Cl, darüber hinaus enthielt sie noch etwa 3% SO₂, das entspricht einem Atomverhältnis von Sb:K:Cl = 1,03:2,8:6. Es liegt das Trikalium-Hexachloroantimonit vor.

Das ausgeschiedene Jodäquivalent ließ sich in folgender Weise bestimmen: Eine bekannte Menge Antimonpentachlorid wurde in Schwefeldioxydlösung mit überschüssigem Kaliumjodid zur Umsetzung gebracht. Das schwer lösliche Trikalium-Hexachloroantimonit wurde abfiltriert. Durch wiederholtes Waschen mit flüssigem Schwefeldioxyd gelangte alles Jod in das Filtrat, welches mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt und auf 0° erwärmt wurde.

Der bei weitem größte Teil des Schwefeldioxyds verdunstete und das in Tetrachlorkohlenstoff praktisch unlösliche, überschüssige Kaliumjodid fiel hierbei aus. Nach einer Filtration wurde die Jod-tetrachlorkohlenstofflösung in wäßrige Natronlauge gegossen. Die entstehenden Jodsäuren ließen sich mit schwefeliger Säure reduzieren und durch Eindampfen vom Tetrachlorkohlenstoff befreien. In der resultierenden wäßrigen Lösung konnte nunmehr das Jodid neben dem Chlorid nach JANASCH bestimmt werden. So wurden 97%

der nach den Reaktionsgleichungen (1) und (3) erwarteten Jodmenge gefunden.

Der Verlauf der Oxydationsreaktion ist von uns auch konduktometrisch¹⁾ verfolgt worden. Die Kurve der Leitfähigkeitswerte, welche bei der Titration von vorgelegtem Antimonpentachlorid mit Kaliumjodid erhalten wird, gestattet jedoch keine zuverlässige Deutung, weil der Verlauf des Oxydationsvorganges durch die gleich-

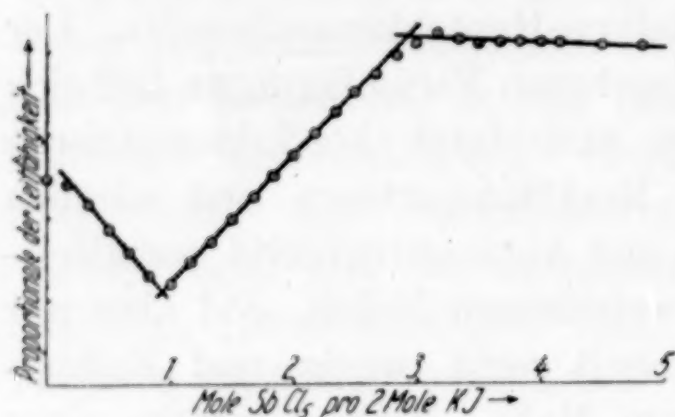
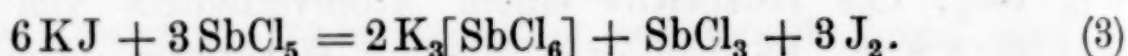


Abb. 1

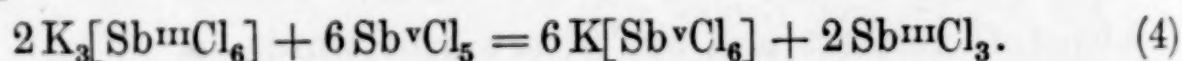
zeitige Bildung des ziemlich schwerlöslichen Trikalium-Hexachloroantimonits und des später entstehenden Kaliumtrijodides überlagert wird. Sehr klar und deutlich aber erkennt man die Teilvorgänge bei der konduktometrischen Titration, wenn man die Auflösung von Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd

(0,7–0,9 g KJ in etwa 35 cm³ SO₂) mit flüssigem Antimonpentachlorid oder einer Auflösung von Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff aus einer Mikrobürette titriert. Man erhält so die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve für die Leitfähigkeitswerte.

Der erste, absteigende Ast der Kurve entspricht der Oxydation des Kaliumjodids durch das Antimonpentachlorid:



Das gut leitende Kaliumjodid verschwindet, es entstehen nur Stoffe, die in flüssigem Schwefeldioxyd wenig leiten (SbCl₃, J₂) oder schwerlöslich sind (K₃SbCl₆). Der zweite, ansteigende Teil des Kurvenzuges entspricht der Bildung des offenbar stärker komplexen, leicht löslichen und gut leitenden Kalium-Hexachloroantimoniats K[SbCl₆]

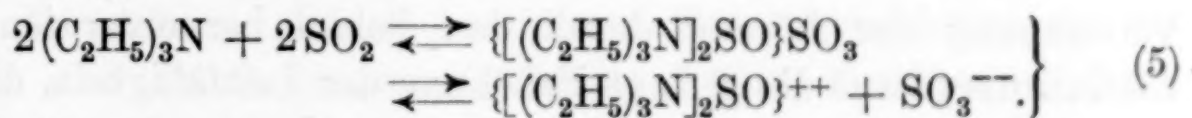


¹⁾ Für die Versuche bedienten wir uns einer von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellten Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrationsen mit visueller Beobachtung. Diese Versuchsanordnungen und Apparaturen für Leitfähigkeitsmessungen und -titrationen sind bedeutend empfindlicher, trotzdem aber bequemer zu handhaben als die älteren Verfahren, die mit dem Telefon arbeiten. Näheres vgl. G. JANDER u. O. PFUNDT: Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrationsen. 2. Aufl. Stuttgart 1934; G. JANDER u. J. HARMS, Angew. Chem. 48 (1935), 267; G. JANDER u. A. EBERT, Z. Elektrochem. 41 (1935), 790; G. JANDER u. H. IMMIG, Ber. 69 (1936), 1282.

Das im Überschuß hinzugesetzte Antimonpentachlorid verändert als außerordentlich schwacher Elektrolyt die Leitfähigkeit der Schwefeldioxydlösung nicht weiter. Die aus der Abbildung ablesbaren Molverhältnisse stimmen mit den sich aus den Formulierungen (3) und (4) ergebenden durchaus befriedigend überein.

Die Existenz des Kalium-Hexachloroantimoniats in flüssigem Schwefeldioxyd und die Tatsache seiner leichten Bildung geht auch aus folgendem Versuch hervor. Kaliumchlorid ist in Schwefeldioxyd schwer löslich, in 100 g Schwefeldioxyd von 0°C lösen sich nur etwa 40 mg KCl. Bringt man aber 0,5 g Antimonpentachlorid in etwa 20 cm³ Schwefeldioxyd mit fein gepulvertem, überschüssigem Kaliumchlorid zusammen, so stellt man, nachdem das System unter gelegentlichem Umschütteln einige Zeit sich selbst überlassen war, fest, daß der Bodenkörper nur aus reinem, unverändertem Kaliumchlorid besteht, daß aber von der nunmehr elektrolytisch ausgezeichnet leitenden Antimonpentachloridlösung gerade soviel Kaliumchlorid aufgenommen wurde als der Bildung des Kalium-Hexachloroantimoniats $K[SbCl_6]$ entspricht.

Es ist von uns noch ein weiterer Oxydations-Reduktionsvorgang untersucht worden, der zum Lösungsmittel „Schwefeldioxyd“ und einem seiner Dissoziationsprodukte, dem doppelt negativ geladenen Sulfition, in näherer Beziehung steht. Es handelt sich um die Reduktion von elementarem Jod durch die Sulfitionen z. B. einer Auflösung von Thionyl-ditriäthylammonium-Sulfit. Dieses Sulfit ist wie alle Sulfite eine „basenanaloge“ Verbindung und entsteht beim Eintragen von Triäthylamin in verflüssigtes Schwefeldioxyd¹⁾, worin es mit braungelber Farbe löslich ist.



Die Reaktion ist deswegen besonders bemerkenswert, weil hier durch die Oxydation der die „basenanalogen“ Eigenschaften bedingenden Sulfitionen die Anionen eines Salzes, nämlich Sulfationen, entstehen. Es können also die Auflösungen „basenanaloger“ Stoffe in flüssigem Schwefeldioxyd nicht nur durch „neutralisationsanaloge“ Umsetzungen, sondern auch durch Oxydations-Reduktionsvorgänge abgestumpft, „gleichsam neutralisiert“ und in Salzlösungen übergeführt werden.

¹⁾ G. JANDER u. K. WICKERT, Z. phys. Chem. (A) 178 (1936), 68; Ber. 70 (1937), 251.

Der Verlauf der Reaktion wurde konduktometrisch verfolgt. Es wurde in etwas jodkaliumhaltigem Schwefeldioxyd (etwa 35 cm³) Jod gelöst (0,8—1,0 g) und mit einer Lösung von Triäthylamin in Toluol titriert. Toluol ist ohne erkennbare Reaktion in flüssigem Schwefeldioxyd löslich. Bei der Titration wird die rotbraune Jodlösung entfärbt. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes tritt dafür die erst hellere, dann dunklere gelbbraune Färbung der Sulfitlösung

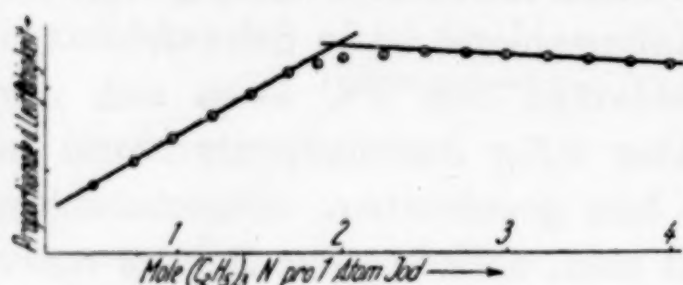
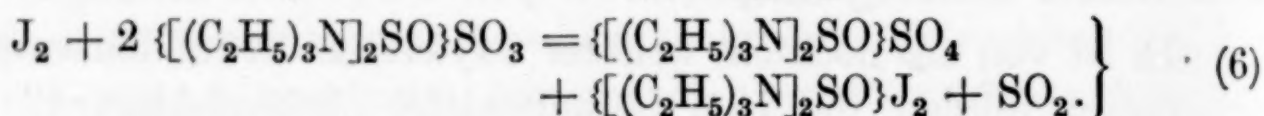


Abb. 2

auf. Die nebenstehende Abb. 2 läßt den Verlauf der Leitfähigkeitswerte während der Titration erkennen.

Bei zwei Titrationen wurden auf 1 Grammatom Jod 1,98 und 1,99 Mole Triäthylamin

verbraucht. Aus diesen Verhältniszahlen und aus den Ergebnissen¹⁾ früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Jod auf Thionyl-diammonium-Sulfit [(H₃N)₂SO]SO₃ ergibt sich folgendes Reaktionsschema für den Oxydations-Reduktionsvorgang:



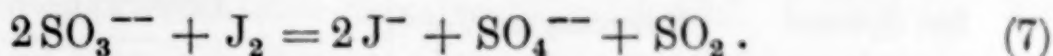
Die Bildung der beiden löslichen und verhältnismäßig weitgehend dissoziierten Salze, des Thionyl-ditriäthylammonium-Jodides und des Thionyl-ditriäthylammonium-Sulfates, ist verantwortlich für die allmählich zunehmende Leitfähigkeit der Lösung, die aus dem ersten, ansteigenden Teil der Leitfähigkeitskurve (Abb. 2) erkennbar ist. Das schwache Abfallen des zweiten Teiles der Kurve nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes wird durch die zunehmende Verdünnung der Lösung durch das Toluol hervorgerufen; dieser Einfluß überwiegt die geringe Erhöhung der Leitfähigkeit, die durch die Bildung des schwach dissoziierten, „basenanalogen“ Thionyl-ditriäthylammonium-Sulfits [Formulierung (5)] eigentlich erwartet werden müßte.

Sulfite werden in flüssigem Schwefeldioxyd ganz allgemein durch Jod oxydiert; ist Jod im Überschuß vorhanden, dann findet Oxydation zum Sulfat statt. So entfärbt auch die bräunlichgelbe Auflösung von Tetramethylammonium-Sulfit eine rotbraune Jodlösung. Selbst die schwerlöslichen Alkalisulfite bzw. Alkalidisulfite z. B.

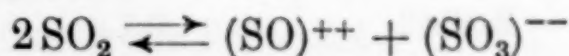
¹⁾ G. JANDER, H. KNÖLL u. H. IMMIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937), 229.

$K_2S_2O_5$ entfärben Jodlösungen, nur erfolgt die Reaktion hier nicht momentan, die Umsetzungen dauern etwas länger.

Die Oxydationswirkung des Jods in flüssigem Schwefeldioxyd ist aber von der Thionylionenkonzentration der Lösung abhängig.

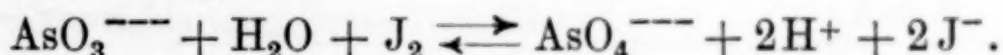


Nimmt die Sulfitionenkonzentration ab, steigt also die Thionylionenkonzentration gemäß



an, so wirkt Jod nicht mehr oxydierend. Es ist schon eingangs erwähnt worden, daß man beim Eindunsten von Auflösungen des elementaren Jods in flüssigem Schwefeldioxyd das Jod praktisch unverändert wiedererhält.

Der Einfluß der Thionylionenkonzentration auf den Verlauf der Oxydations-Reduktionsreaktion ist also im vorliegenden Falle ein ganz ähnlicher wie der der $[H^+]$ auf zahlreiche Oxydationsvorgänge in wäßriger Lösung, z. B.



3. Über die Bildung von komplexen Halogenverbindungen in flüssigem Schwefeldioxyd

Bei den eben behandelten Oxydations-Reduktionsvorgängen trat einige Male deutlich das Entstehen wohldefinierter, komplexer Chlorverbindungen, des Trikalium-Hexachloroantimonits $K_3[SbCl_6]$ und des Kalium-Hexachloroantimonats $K[SbCl_6]$, in verflüssigtem Schwefeldioxyd in Erscheinung. Diese beiden Salztypen¹⁾ und ihre Bildung aus den Komponenten sind aus Untersuchungen über wäßrige Lösungen seit langem gut bekannt. In verflüssigtem Schwefeldioxyd ist des Entstehens einiger komplexer Halogenverbindungen von WALDEN und CENTNERSZWER²⁾ bereits früher Erwähnung getan. Sie beobachteten eine starke Löslichkeitszunahme von Cadmiumjodid und Quecksilberjodid in flüssigem Schwefeldioxyd nach Zugabe von Kaliumjodid. Auch aus Untersuchungen über das Leitvermögen solcher Lösungen schlossen sie auf Komplexsalzbildung.

Hierdurch wurden wir veranlaßt, noch einige weitere Versuche über die Bildung von Chlorokomplexen in flüssigem Schwefeldioxyd

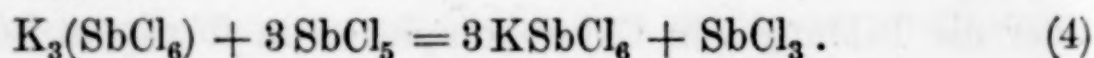
¹⁾ Vgl. z. B. ABEGG-AUERBACH, Handbuch d. anorg. Chem. III₃ (1907), 589 und 615.

²⁾ P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER, Z. anorg. Chem. 30 (1902), 179.

anzustellen. Die nachfolgende tabellarische Übersicht läßt die untersuchten Systeme und, was sich über sie hinsichtlich der Löslichkeit und des Leitvermögens aussagen läßt, erkennen.

Im System enthaltene Komponenten	Bevorzugtes Ver- bindungsverhältnis des Komponenten	Bemerkungen über die	
		Löslichkeit in 100 g flüssigem SO ₂ von Zimmertemperatur	Leitfähigkeit der Lösung bei — 20°C
KCl-SbCl ₃	K ₃ SbCl ₆	0,7 g	gut leitend
KCl-SbCl ₅	KSbCl ₆	> 15 g	gut leitend
KCl-AlCl ₃		starke Erhöhung der Löslichkeit des KCl	
KCl-SnCl ₄		geringe Erhöhung der Löslichkeit des KCl	schwacher Elektrolyt
SOCl ₂ -SbCl ₃	(SO) ₃ (SbCl ₆) ₂	leicht löslich	spezifisches Leit- vermögen der (2%igen) 3,7 · 10 ⁻² mol. Lösung = 4,2 · 10 ⁻⁵
SOCl ₂ -FeCl ₃		geringe Erhöhung der Löslichkeit des FeCl ₃	schwacher Elektrolyt
SOCl ₂ -SbCl ₅		leicht löslich	schwacher Elektrolyt
SOCl ₂ - $\left\{ \begin{array}{l} \text{AlCl}_3 \\ \text{SnCl}_4 \\ \text{TiCl}_4 \\ \text{SiCl}_4 \end{array} \right.$		leicht löslich	sehr schwache Elektrolyte

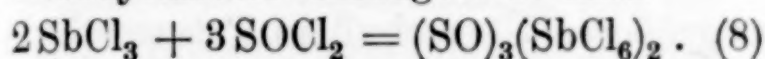
Zu den in der tabellarischen Übersicht vereinigten Versuchen sei im einzelnen noch einiges mitgeteilt. Die Bildung der beiden Chlorokomplexe K₃(SbCl₆) und K(SbCl₆) in Schwefeldioxydlösung und ihre Zusammensetzung ist im vorhergehenden Abschnitt (2.) bereits behandelt. Bemerkenswert ist die große Löslichkeit des Kalium-Hexachloroantimonats und sein offenbar stark komplexes Verhalten in Schwefeldioxyd. Durch Zugabe von Antimonpentachlorid zu Trikalium-Hexachloroantimonit wird diese Komplexverbindung unter Freisetzung von Antimontrichlorid glatt in das Kalium-Hexachloroantimoniat übergeführt.



Von besonderem Interesse im Rahmen der Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd ist das Trithionyl-Dihexachloroantimonit (SO)₃·(SbCl₆)₂. Es ist eine „säurenanaloge“ Verbindung, da sie in Schwefel-

dioxyd Thionylionen abspaltet. Sie gehört nach dem Thionylrhodanid $(\text{SO})(\text{SCN})_2$ und vor dem Thionylacetat $(\text{SO})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zu den am stärksten „säurenanalogen“ Verbindungen¹⁾, die in verflüssigtem Schwefeldioxyd bisher aufgefunden wurden. Ihr Kaliumsalz ist das Trikalium-Hexachloroantimonit $\text{K}_3[\text{SbCl}_6]$, ihr Analogon in der Chemie in Wasser die Antimonchlorwasserstoffsäure $\text{H}_3(\text{SbCl}_6)$. Ihre Bildung aus den Komponenten läßt sich sehr schön bei konduktometrischen Titrationen von Antimontrichlorid (0,5–1,0 g), in (etwa 35 cm³) verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöst, mit Thionylchlorid aus einer Wägebürette erkennen.

Wie die nebenstehende Abb. 3 erkennen läßt, steigt die Leitfähigkeit der Lösung solange stärker an, bis zu 2 Mol Antimontrichlorid gerade 3 Mol Thionylchlorid hinzugesetzt sind.



Ein über das angegebene Verhältnis hinausgehender Zusatz von Thionylchlorid erhöht die Leitfähigkeit der Lösung nur noch in geringerem Maße. Praktisch wurden bei zwei derartigen Titrationen für 2 Mole Antimontrichlorid 3,1 und 2,9 Mole Thionylchlorid verbraucht.

Außerhalb der Schwefeldioxydlösung konnte das Trithionyl-Dihexachloroantimonit noch nicht rein isoliert werden.

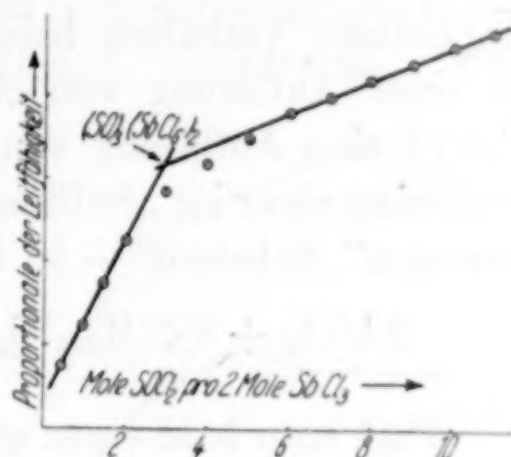
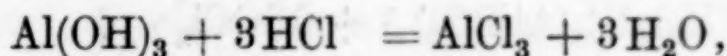


Abb. 3

4. Das Aluminiumsulfid als amphoterer Elektrolyt in flüssigem Schwefeldioxyd

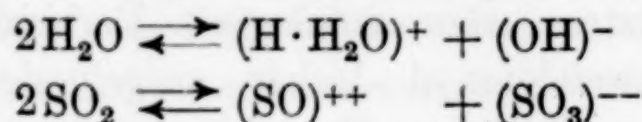
Charakteristisch für das System der „Aquoverbindungen“ in wäßrigen Lösungen ist das amphotere Verhalten einer Reihe von Hydroxyden. Aluminiumhydroxyd²⁾ und Zinkhydroxyd²⁾ z. B. sind zwar in einem gewissen Bereich der $[\text{H}^+]$ in der Nähe des isoelektrischen Punktes in Wasser unlöslich, gehen aber bei steigender $[\text{H}^+]$ als Kationen, bei steigender $[\text{OH}^-]$ als Anionen in Lösung.



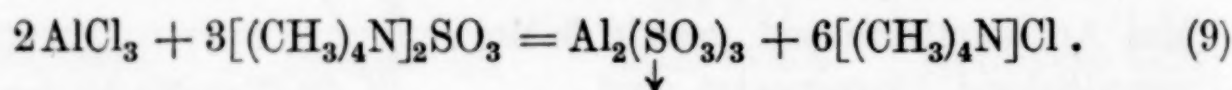
¹⁾ Vgl. z. B. die tabellarische Übersicht Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1937), 411.

²⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloidchem. Beih. 43 (1936), 299 u. 305.

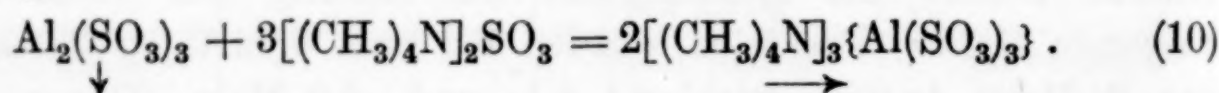
Die Analogie zwischen den Dissoziationsschemen für das reine Wasser und für das flüssige Schwefeldioxyd



und die bisher beobachtete, auf dieser Grundlage erstaunlich weitgehende Ähnlichkeit hinsichtlich der Chemie der in Wasser und Schwefeldioxyd gelösten Substanzen, läßt auch ein amphoterer Verhalten einiger Sulfite erwarten. Und in der Tat findet man ein amphoterer Verhalten beim Aluminiumsulfid $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$. Gibt man zu einer Auflösung von Aluminiumchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd eine Auflösung von Tetramethylammoniumsulfid — also die Auflösung einer im „Sulfitosystem“ der Verbindungen stärker „basenanalogen“ Substanz — so fällt das Aluminium als Sulfid aus.

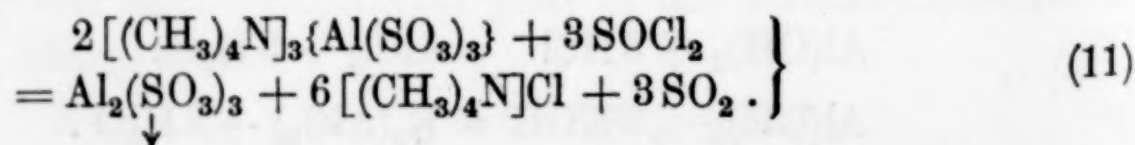


Fügt man bald einen etwas größeren Überschuß an Tetramethylammoniumsulfid hinzu, so löst sich der zunächst entstandene, weiße Niederschlag wieder auf und es hinterbleibt lediglich eine schwache Trübung.



Bei verzögert erfolgreichem Zusatz der „basenanalogen“ Sulfidlösung ist das Wiederinlösunggehen der Fällung sehr viel weniger vollständig. Sie erscheint gealtert.

Gibt man umgekehrt zu einer Auflösung von Aluminiumsulfid in überschüssiger Tetramethylammoniumsulfidlösung eine Lösung des „säurenanalogen“ Thionylchlorids in flüssigem Schwefeldioxyd, so entsteht ebenfalls der weiße, diesmal besonders gallertartige Aluminiumsulfidniederschlag, welcher reichlich Chlorid aufgenommen hat. Im Überschuß von Thionylchlorid jedoch löst er sich nun nicht mehr auf. Der Niederschlag altert offenbar schnell und tritt mit dem zu schwach „säurenanalogen“ Thionylchlorid nur außerordentlich langsam wieder in Reaktion.



Das Aluminiumsulfid verhält sich also „säurenanalogen“ und „basenanalogen“ Schwefeldioxydlösungen gegenüber — und zwar einschließlich der Alterungserscheinungen der Fällungen — wie

das Aluminiumhydroxyd sauren und basischen, wäßrigen Lösungen gegenüber.

Die Verhältniszahlen der miteinander in Reaktion tretenden Moleküllarten, welche aus den vorstehend gebrachten Formulierungen (9) bis (11) zu erkennen sind, ergeben sich aus konduktometrischen Titrationskurven. Die Kurve 9 gibt den durch die Formulierung (9) dargestellten Fällungsvorgang wieder. Praktisch wurde in eine Auflösung von völlig wasserfreiem Aluminiumchlorid (etwa 0,1 g) in flüssigem Schwefeldioxyd (etwa 35 cm³) portionsweise festes Tetramethylammoniumdisulfit¹⁾ $[(CH_3)_4N]_2S_2O_5$ eingetragen. Der steil ansteigende erste Teil der Kurve 9 ergibt sich daher, daß bei der Fällung des Aluminiumsulfit in wachsendem Maße an die Stelle des sehr wenig elektrolytisch leitenden Aluminiumchlorids das verhältnismäßig gut leitende Tetramethylammoniumchlorid tritt. Sind 3 Mole Sulfit zu 2 Molen Aluminiumchlorid hinzugegeben (obere Beschriftung der x-Achse), so ist alles Aluminium als Sulfit $Al_2(SO_3)_3$ ausgefällt. Das Wiederinlösunggehen des Niederschlages läßt sich bei der konduktometrischen Titration nicht exakt beobachten, da, wie bereits erwähnt, das ausgefällte Aluminiumsulfit schnell altert und sich nur durch einen rasch hinzugegebenen Überschuß von Tetramethylammoniumsulfit praktisch vollständig in Lösung bringen läßt. Der zweite, weniger steil ansteigende Teil der Kurve 9 rührt von der allmählich zunehmenden Menge an überschüssigem Tetramethylammoniumsulfit her, das, wenn es auch eine stärker „basenanaloge“ Substanz im „Sulfitosystem“ der Verbindungen ist, doch schwächer leitet als das Tetramethylammoniumchlorid.

Titriert man umgekehrt eine wieder klar gewordene Auflösung von 2 Molen Aluminiumchlorid in 7 Molen Tetramethylammoniumsulfit mit dem „säurenanalogen“ Thionylchlorid konduktometrisch,

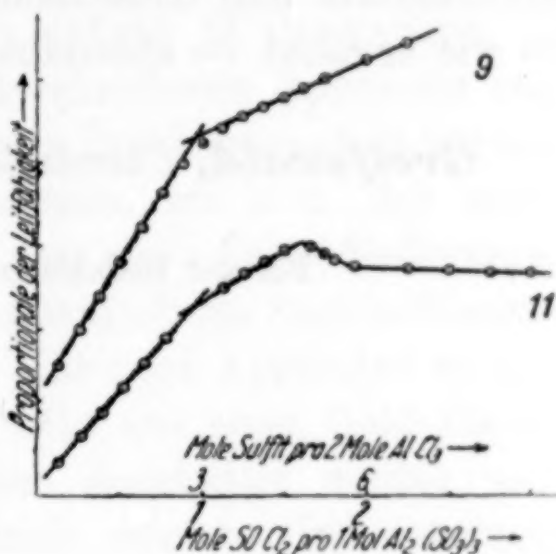
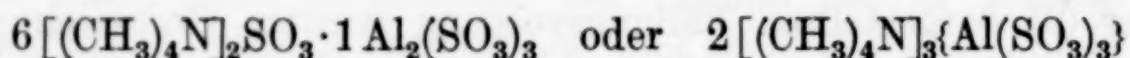


Abb. 4

¹⁾ Das durch Einleiten von SO₂-Gas in eine Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung selbst bereitete Tetramethylammoniumsulfit hatte die Zusammensetzung eines Disulfits. Das einfache Sulfit ist nicht wasserfrei zu erhalten. Der Sulfitgehalt wurde jodometrisch zu 94% bestimmt. Der Rest bestand aus Sulfat, das sich durch Oxydation an der Luft gebildet hatte.

dann erhält man die in Abb. 4 mit 11 bezeichnete Kurve der Leitfähigkeitswerte. Der erste, steiler ansteigende geradlinige Teil der Kurve gibt die „Neutralisation“ des einen, im Überschuß hinzugesetzten „basenanalogen“ Tetramethylammoniumsulfits wieder (untere Beschriftung der x -Achse). Beim ersten Knickpunkt ist die Verbindung



gerade noch in Lösung. Das folgende, unregelmäßig verlaufende Stück der Leitfähigkeitskurve 11 deutet die mit weiterem Thionylchloridzusatz nun einsetzende Fällung besonders gallertartiger und — wie erwähnt — chloridhaltiger Aluminiumsulfidniederschläge an.

Greifswald, *Chemisches Institut der Universität*, 25. Mai 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1937.

Eine Apparatur zur Bestimmung von Siedepunktserhöhungen in Fluorwasserstoff

Von WILLI KLATT

Mit 2 Abbildungen im Text

Die ersten Siedepunktserhöhungen führte G. CADENBACH an einer von ihm in seiner Dissertation¹⁾ beschriebenen Apparatur aus. Hiermit konnten bereits gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Jedoch gab es auch verschiedene Nachteile, wie z. B. das unangenehme Stoßen des Fluorwasserstoffes, der stark unter Siedeverzug leiden kann, beim Anheizen, oder die Schwierigkeit der Zugabe flüssiger Substanzen. Ich entschloß mich daher, eine neue Apparatur zu entwerfen, und obgleich diese Apparatur nicht aus einer Gold-Platin-Legierung, sondern nur aus Kupferblech angefertigt worden war, konnten doch ausgezeichnete Werte erzielt werden. Die angefügte Zeichnung gibt den Apparat wieder, so daß eine zu ausführliche Beschreibung sich an dieser Stelle wohl erübrigt.

Das Sieden des Fluorwasserstoffes ($+19,543^{\circ}\text{C}$) in dem Siedeapparat wird durch Wasser von etwa 40°C hervorgerufen, welches in gleicher Weise wie bei CADENBACH mit Hilfe eines dünnen Rohres durch den Siederaum geleitet wird. Weiter führt von außen eine Hülse tief in den Siederaum, die das Meßthermometer beherbergt. Für guten Kontakt des Thermometers an der Wandung muß gesorgt werden.

Der Siederaum ist nun weiter mit einem kommunizierenden Ansatz, der einen Mantelschliff trägt, versehen. In diesen Mantelschliff wird während des Eindestillierens von Fluorwasserstoff ein Konusschliff gesetzt, der, durch gesinterte Fluoride isoliert, mit einem Kontaktdraht versehen ist. Mit Hilfe dieses Niveaudrahtes wird über eine Summeranordnung festgestellt, wann die Flüssigkeitshöhe den Draht berührt. Diese Höhe ist genau geeicht und ergibt so für jeden Versuch die völlig gleiche Flüssigkeitsmenge; was vielfach sehr wesentlich ist. Es fällt damit das Zurückwiegen schwerer

¹⁾ G. CADENBACH, Diss. Greifswald, 1931.

Vorratsgefäße, aus denen der Fluorwasserstoff eindestilliert wird, fort und damit auch der große Wägefehler. Weiterhin besteht nicht mehr die Möglichkeit, daß der Apparat versehentlich zu voll destilliert werden kann. Wird bei Wiederholungsversuchen einmal eine große Flüssigkeitshöhe, ein anderes Mal eine kleine verwendet, so kann dieses unter Umständen zu differierenden Ergebnissen führen. Alle diese Fehlereinflüsse fallen fort, und auch der Eindestillationsfehler bleibt sehr gering; da die Apparatur stets senkrecht ausgerichtet aufgestellt ist. Letzteres wird durch folgende Anordnung erreicht: Ein Dreifußstativ mit zwei starren und senkrecht ausgerichteten starken Klammern hält hierin den Siedeapparat.

Mit Hilfe zweier Schrauben des Dreifußes und der kleinen Wasserwaage ist der Apparat schnell völlig senkrecht justiert. Der Fehler, der durch Verkantung eintritt, ist sehr gering. Bei einer Füllung von etwa 60 g Fluorwasserstoff lag der Fehler unter 1%.

An den Siederaum schließt sich nun nach oben hin kontinuierlich eine kugelförmige Erweiterung auf etwa den doppelten Durchmesser des Siederaumes an. Dieser Kugelraum fängt das Stoßen des Fluorwasserstoffes beim Anheizen völlig ab, und besondere Vorichtsmaßnahmen, wie z. B. das Anheizen unter Eiskühlung von außen her, sind nicht notwendig.

Ebenfalls kontinuierlich führt dann der Kugelraum in den Rückflußkühler über. Außen um den Rückflußkühler liegt eine eng aufgelötete Kühlschlange, die in Windungen bis oben herauf reicht, hier umwendet, nach unten führt und in analoger Weise wieder heraufgeführt ist. (Der Rohrdurchmesser darf nicht zu eng sein, und es genügt vielleicht schon eine „Schlangenlage“.) Alle Luftzwischenräume sind vermieden und werden, wenn nötig, durch Ausgießen mit wärmeleitenden Materialien ausgefüllt. Über diese doppelte Kühlschlange kann als Abschluß ein Mantel aus temperaturisolierenden Materialien gelegt werden. Die Kühlung vollzieht sich so, daß aus einem höher gelegenen Gefäß eine durch Eis-Kochsalzmischung tief gekühlte Calciumchloridlösung durch die Kühlschlangen geleitet wird. Kontrollthermometer am Ein- und Austritt sowie Schlauchklemmen dienen zur Regulierung. Durch Drosseln bzw. Öffnen des Kühlstromes kann dann mit einiger Erfahrung die Kondensationsgrenze des Fluorwasserstoffes im Rückflußkühler höher bzw. niedriger gelegt werden. Dieses hat den Vorteil, daß eventuell an der Wandung haften gebliebene Substanzmengen bei einer Zugabe heruntergespült werden können.

Wie die Zeichnung zeigt, wurden zwischen Kugelraum und Rückflußkühler zwei runde Bleche angebracht, die mit zur Luftkühlung dienten, aber in erster Linie Wärmestrahlung abschirmten. Zwischen beide können noch Plättchen aus Temperaturisoliermasse (Asbest z. B.) gelegt werden, was sich aber meist erübrigt.

Seitlich ist am oberen Teil des Rückflußkühlers ein Rohr angesetzt, das über vorgelegte Absorptionsgefäße mit Kaliumfluorid und Phosphorpentoxyd einen Druckausgleich des siedenden Fluorwasserstoffes mit der Atmosphäre gestattet.

Der obere Teil des Rückflußkühlers stellt einen nach innen zentrierten Mantelschliff dar. Dieser Mantel-Innenschliff ist sehr wichtig für die Substanzzugaben, die durch den Rückflußkühler erfolgen. Die Substanzzugabe von Flüssigkeiten geschah bei CADENBACH so, daß ein an einem Silberdraht hängender Eimer in den siedenden Fluorwasserstoff durch den Rückflußkühler herabgelassen wurde. Durch längeres Rühren von Hand bei geöffnetem Apparat wurde Lösung und Mischung erzielt. Leider wurde dann noch mit dem Eimer ein Teil der Lösung herausgeschleppt. Alle diese erheblichen, unkontrollierbaren Fehlerinflüsse sind beseitigt. In

den Mantelschliff des Kühlers wird eine genau passende Pipette als Konusschliff eingesetzt, in welcher sich die tarierte flüssige Substanz befindet. Die zuerst beschriebene, notwendige Universalausrichtung des Apparates bedingt nun, daß die eingetropften Flüssigkeiten genau in den Fluorwasserstoff fallen. Diese Pipette braucht nicht aus

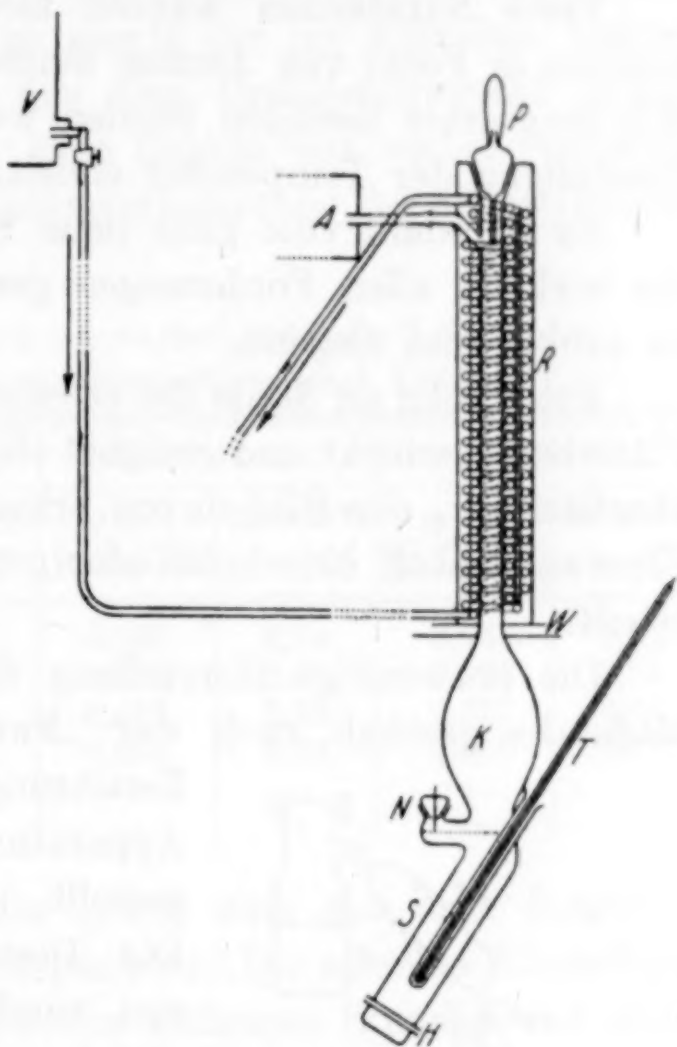


Abb. 1. Siedeapparatur

- H = Heizröhrchen. S = Siederaum
(Durchmesser 2,8 cm, Höhe 9,5 cm
Wandstärke 0,3 mm).
N = Niveaudraht. T = Thermometer.
K = Kugelraum.
W = Wärmestrahlungsschutz.
R = Rückflußkühler mit Kühlschlangen
(Höhe 54 cm, innerer Durchmesser
1,5 cm).
P = Pipette im Mantelschliff.
A = Absorptionsgefäße.
V = Kältelösungsvorrat

Metall zu bestehen, sondern kann aus Glas gefertigt sein. Nach der Schließung des Apparates mit einem beschwerten Konusstopfen legt man die Kondensationsgrenze des Fluorwasserstoffes, wie oben beschrieben, vorübergehend hoch, um eventuell zerspratzte Substanzmengen von den Kühlerwandungen herunter zu spülen.

Feste Substanzen wurden nicht in Form massiger Pastillen, sondern in Form von dünnen längeren Stäbchen zugesetzt. Bei den sich langsamer lösenden Stoffen wurde so schnellere Auflösung und Einstellung der Temperatur erzielt.

Es ist somit eine ganz neue Siedepunktsapparatur entstanden, die wirklich allen Forderungen gerecht wird. Das Arbeiten damit ist sauber und elegant.

Führt man an Stelle des erwähnten Niveaudrahtes ein platinisiertes Plättchen geschickt und geeignet ein, so kann man schnell, jedoch nur oberflächlich, ein Bild davon erhalten, ob der gelöste Körper dem Fluorwasserstoff eine hohe oder geringe elektrolytische Leitfähigkeit erteilt.

Die notwendige Herstellung des Fluorwasserstoffes in kleinem Maßstabe geschah nach der „FREMY-Methode“ durch thermische

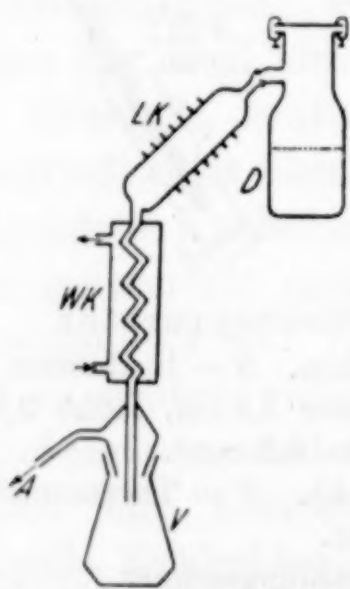


Abb. 2. HF-Destillation

D = Destillationsgefäß
(etwa 750 cm³ Vol.)

LK = Luftkühler.

WK = Wasserkühler.

V = Vorlage. *A* = Abzug

Zersetzung des Kaliumbifluorides. Diese Apparatur, ebenfalls aus Kupferblech hergestellt, ist in der Abb. 2 wiedergegeben. Die Destillierblase hat ein Luftvolumen von rund 750 cm³. Ihre maximale Beschickung betrug 400 g Kaliumbifluorid. Hieraus konnten unter Fortlassen des ersten Anteils 70–80 g Fluorwasserstoff erhalten werden. Zur besseren Abdichtung des Deckelflansches diente ein zwischengelegter Asbeststring.

Falls eine Destillationskontrolle notwendig ist, kann ein Eisen-Konstantan-Thermoelement empirischer Eichung, durch den Deckel in einer Hülse in die Schmelze reichend, angebracht werden. Zur

Heizung dient am besten ein kleines elektrisches Öfchen; es kann aber auch ein starker Bunsenbrenner verwendet werden. Der entwickelte Fluorwasserstoff wurde dann in einen Luftkühler mit großem Durchmesser und aufgezogenen Kühlrippen geleitet. Bei der langsamen Strömung konnte er hier bereits weit heruntergekühlt

werden. An diesen Luftkühler schloß sich dann ein wassergekühlter Schlangenkühler mit 8 engeren Windungen an. Das Kühlwasser wurde von unten her tangential eingeführt.

Der so gut kondensierte Fluorwasserstoff tropfte, nachdem ein Vorlauf fortgelassen wird, in ein vorgelegtes, auf 0°C gehaltenes Kölbchen. Wurde nun die oben beschriebene Siedepunktsapparatur mit Fluorwasserstoff beschickt, so wurde der im Kölbchen befindliche Fluorwasserstoff nochmals aus dem Destillationsgefäß heraus in die Siedeapparatur destilliert. Eine Zugabe von vorher erhitztem Kaliumfluorid bewirkte eine Qualitätsverbesserung des abdestillierten Fluorwasserstoffes.

Ebullioskopische Messungen an verschiedenen Lösungen
(Die Konstante des Fluorwasserstoffes beträgt 1,90°)

Mandelsäure		Dioxydiphenyl		Milchsäure		Maltose	
$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erh. in °C	$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erh. in °C	$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erh. in °C	$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erh. in °C
0,120	4,04	0,080	2,35	0,100	2,74	0,148	6,22
0,232	3,30	0,144	2,14	0,276	2,47	0,230	5,71
0,410	3,07	0,255	1,90	0,442	2,33	0,327	5,48
0,622	2,86	0,332	1,80	0,661	2,24	0,450	5,37
0,776	2,78	—	—	—	—	—	—
1,010	2,62	—	—	—	—	—	—

Zitronensäure und Apfelsäure geben eine nur sehr langsame Einstellung der Konstanz des Siedepunktes. Die einzelne Einstellung erstreckt sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden und stellt damit das gleichmäßige Arbeiten des Apparates über eine längere Zeitspanne unter Beweis.

Zitronensäure		l-Apfelsäure	
$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erhöhung in °C	$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erhöhung in °C
0,198	7,74	0,155	5,18
0,310	7,09	0,325	4,49
0,405	6,60	0,440	4,08
0,510	6,36	—	—

Die gemessenen Weinsäuren erwiesen sich seltsamerweise als schwach assoziiert in Fluorwasserstoff¹⁾. Ihre Löslichkeiten sind gut, und es erfolgt auch bei der Substanzzugabe eine sofortige konstante Einstellung des Siedepunktes.

¹⁾ Dieser außergewöhnliche Fall wird demnächst besonders verfolgt werden. Verwendet wurden reinste Kahlbaum-Produkte.

d-Weinsäure		Traubensäure	
$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erhöhung in °C	$\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g HF}}$	Mol-Erhöhung in °C
0,060	1,77	0,099	1,74
0,157	1,58	0,247	1,53
0,275	1,44	0,366	1,40
0,418	1,35	0,524	1,28
0,583	1,23	0,701	1,18
0,860	1,09	—	—

Zusammenfassung

Für die Messung von Siedepunktserhöhungen in Fluorwasserstoff wird ein neuer Apparat beschrieben. Gleichzeitig wird die Herstellung von Fluorwasserstoff in kleinerem Maßstabe angegeben.

An einer Reihe von Versuchen wird die gute Verwendbarkeit dieses Apparates dargestellt.

Berlin O.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1937.

Elektrolyse in Phosphatschmelzen. III.

Die Elektrolyse von Molybdänsäure in geschmolzener Phosphorsäure und geschmolzenen Alkaliphosphaten

Von HELLMUTH HARTMANN und ULLRICH CONRAD

Mit 2 Abbildungen im Text

Vor einiger Zeit konnten wir über die Ergebnisse berichten, welche wir bei den Untersuchungen der Elektrolyse von Wolframsäure in geschmolzener Metaphosphorsäure bzw. in geschmolzenem Alkaliphosphat gefunden hatten^{1, 2)}. Ermuntert durch die damaligen Erfolge sollte nun untersucht werden, inwieweit auch das Molybdän aus solchen Schmelzen zu gewinnen wäre. Wir haben daher Versuche in dieser Richtung durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden wiedergegeben seien.

Die apparative Anordnung lehnte sich eng an die damals beim Wolfram erprobte an. Die Schmelzen wurden in einem von außen elektrisch beheizten Tontiegel zwischen einer ringförmigen Kohleanode und einer zylindrischen Nickelkathode der Elektrolyse unterworfen. Es kamen saure Schmelzen, z. B. 9 Mol HPO_3 , 1 MoO_3 ; 7 HPO_3 , 3 MoO_3 oder solche, die Alkaliphosphat in einem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{MoO}_3 < 1$ enthielten oder auch alkalische Schmelzen ($\text{Na}_2\text{O} : \text{MoO}_3 > 1$) mit verschiedenen Molybdänsäurekonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten zur Verwendung (vgl. weiter unten).

In den sauren Schmelzen zeigte sich schon bei den Vorversuchen, daß ein Zusatz selbst geringer Mengen Molybdänsäure zur Phosphorsäure deren Erweichungstemperatur stark erhöhte, weit mehr, als es die Wolframsäure tat. Während z. B. eine Schmelze aus 9 Mol Metaphosphorsäure und 1 Mol Wolframsäure bei 600° sich noch als gut flüssig und damit zur Elektrolyse geeignet erwies, war

¹⁾ H. HARTMANN, F. EBERT u. O. BRETSCHNEIDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 116.

²⁾ H. HARTMANN u. J. ORBAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 257.

eine solche mit dem gleichen molaren Verhältnis an Molybdänsäure bereits so zäh, daß sie zur Elektrolyse nicht mehr brauchbar war. Diese Einflüsse sind sicher auf den andersartigen komplexen Zustand der Schmelze zurückzuführen. Wir haben in Aussicht genommen, bei Gelegenheit diese Frage näher zu studieren.

Die unmittelbare Folge dieser größeren Zähflüssigkeit war für uns die Notwendigkeit, bei höheren Temperaturen zu arbeiten. Die Molybdänsäurekonzentration wollten wir nicht erniedrigen, da sonst, wie wir vom Wolfram her wußten, die depolarisierende Wirkung der Metalloxyde zurückging und damit die Gefahr wuchs, daß, zumal bei der geringen Diffusionsmöglichkeit in den zähen Schmelzen, an der Kathode auch das Phosphation entladen würde und damit Phosphide entstanden wären.

Wir elektrolysierten dementsprechend bei 720—850°. Das Ergebnis war überraschend: Während beim Wolfram unter diesen Bedingungen Phosphide entstanden, u. a. auch das bekannte W_2P , fanden wir hier, nach dem Ablösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure, die Kathode mit einer Kruste von Kristallen bedeckt, welche nach außen hin dunkelviolett, nach der Kathode zu grünlich-gelb gefärbt waren. Das Verhältnis zwischen der Menge der violetten und grünen Kristalle erwies sich abhängig von der Stromdichte, wie die nachfolgende Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1

Elektrolyt: 9 Mole HPO_3 , 1 Mol MoO_3 bei 850° und steigender Stromdichte

Versuchsbedingungen				
Strom- dichte in Amp./cm ²	Strom- stärke in Amp.	Klemm- spannung in Volt	Dauer in Amp. Stunden	Ergebnis
0,060	0,50	0,80	0,93	violette etwa 30% grünl. Kristalle
0,100	0,69	1,00	1,83	grünl. etwa 30% violette Kristalle
0,130	0,75	0,75	0,87	„ „ 10% „ „
0,250	1,55	3,30	1,40	„ „ 5% „ „

Eine besondere Versuchsreihe zeigte aber, daß das Verhältnis zwischen grünen und violetten Anteilen unabhängig von der Temperatur ist.

Die auffallendste Eigenschaft beider Kristallarten war ihre große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen. Wir konnten sie mit Wasser, konzentrierter H_2SO_4 , HNO_3 , $HNO_3 + HF$ und $NaOH$ lange Zeit hindurch kochen, ohne eine wesentliche Einwirkung festzustellen. Für die Analyse erschwerend wirkte, daß beide Arten

stets zusammen auftraten. Eine Trennung auf Grund verschiedener Dichte war unmöglich, da die Werte derselben eng beieinander lagen. Wir bestimmten $D = 3,47$ für die violetten, $D = 3,42$ für die grünen Kristalle.

Um zu möglichst einheitlichen Kathodenprodukten zu kommen, gingen wir wie folgt vor: Entsprechend den eben tabellarisch wiedergegebenen Versuchsbedingungen entstanden bei niedriger Stromdichte, also auch bei geringem Kathodenpotential überwiegend die violetten Kristalle. So konnte bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ Amp./cm}^2$ und $0,45 \text{ Volt}$ Klemmenspannung praktisch nur die violette Art erhalten werden. Andererseits gelang es, unter Ausscheidung der depolarisierenden Wirkung der Badschmelze durch ein Diaphragma, das Kathodenpotential soweit zu steigern, daß das grüne Produkt entstand und daneben ein metallisch graues Phosphid, MoP , abgeschieden wurde, indem die Kathode soweit negativ polarisiert wurde, daß auch das Phosphation der Reduktion zu dreiwertig negativem Phosphor unterlag. Das Phosphid ließ sich durch Abzentrifugieren mit Clericilösung abtrennen. Andererseits löste es sich in heißer konzentrierter Salpetersäure, so daß die grüne Kristallart praktisch rein zurückblieb.

Die Analyse des isolierten Phosphides ergab eindeutig das Verhältnis $\text{Mo} : \text{P} = 1 : 1$, seine Dichte war $6,51$. Es war also MoP .

Die grünen Kristalle wurden mit Soda unter Zugabe von etwas Salpeter aufgeschlossen und in der Lösung das Verhältnis $\text{Mo} : \text{P}$ bestimmt. Es betrug $1 : 2,5$. Da die Kristalle alkalifrei waren, ergab die Analyse ein Verhältnis $\text{Mo} : \text{P} : \text{O} = 1 : 2,5 : 7,75$ oder $2\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$. Das Molybdän lag in der dreiwertigen Stufe vor. Das folgte einmal aus der Farbe. CHILESOTTI¹⁾ hatte bei der Reduktion wäßriger salz- bzw. schwefelsaurer Lösungen von Molybdänsäure gleichfalls dreiwertige, grüne Produkte erhalten. Dann aber ergab auch die Sauerstoffaufnahme bei etwa 500° einen Gewichtszuwachs, der dem Übergang vom 3- zum 5-wertigen Molybdän entsprach. (Gefunden $4,79\%$ Gewichtszunahme, berechnet $4,72\%$.)

Sowohl die Analyse, wie auch schon rein äußerlich die Farbe der violetten Kathodenprodukte zeigte, daß sie nicht einheitlich waren. Es liegen hier Phosphate des 4-wertigen Molybdäns in wechselnder Zusammensetzung im Verhältnis $\text{MoO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ vor.

Ganz anders lagen die Verhältnisse bei der Elektrolyse von Molybdänsäure in alkalischen Schmelzen, d. h. in solchen, bei denen

¹⁾ A. CHILESOTTI, Z. anorg. Chem. **12** (1906), 146, 173, 197.

das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ größer als 1 ist. Schon bei der Herstellung der Schmelzen im graphitierten Tontiegel zeigte sich, daß die aus dem Eutektikum zwischen NaPO_3 und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ unter Zusatz wechselnder Mengen Molybdänsäure aufgebauten Schmelzen leicht durch den Kohlenstoff der Tiegelwand bis zum 4-wertigen Molybdän reduziert wurden, im Gegensatz zu den sauren Schmelzen, bei denen die Reduktion nur bis zur 5-wertigen Stufe ging. Als Grund für dieses unterschiedliche Verhalten nehmen wir an, daß ähnlich wie in wäßrigen Lösungen im sauren Gebiet das Molybdän komplex an Phosphor gebunden vorliegt, im alkalischen aber als Molybdation.

Wesentlich ist, daß durch die Elektrolyse in diesen Schmelzen zunächst alles Molybdän zu MoO_2 reduziert wird. Dieses ist aber nur recht bescheiden im Bade löslich und scheidet sich daher auf der Kathode kristallin ab. Da es selbst nicht leitet, wirkt es alsdann wie ein Diaphragma, unter dessen Mitwirkung unmittelbar an der Kathode das Phosphation reduziert wird, da die depolarisierende Wirkung der Schmelze aufgehoben ist. Wir erhalten also unter diesen Bedingungen Phosphide.

Erst wenn die Temperatur so hoch gewählt wird, daß das Molybdän gelöst bleibt, und andererseits das Kathodenpotential groß genug ist, um die Reduktion unter die 4-wertige Stufe zu ermöglichen, wird tatsächlich das Metall gebildet. Der Einfluß der Temperatur geht am deutlichsten aus der Tabelle hervor.

Tabelle 2
Schmelze: $10 \text{ NaPO}_3, 1 \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 1 \text{ MoO}_3$

	Temp. in °C	Strom- dichte in Amp./cm ²	Klemmen- spannung in Volt	Dauer in Amp./ Stunden	Beschaffenheit	Versuchs- ergebnis	Röntgeno- gramm
1	705	0,2	3,50	0,50	Schwarze, glänzende Kristalle	Mo + P	—
2	745	0,18	3,10	1,01	grauschwarze, vielfach nadelartige Kristalle	Mo + P	—
3	800	0,17	0,75	0,01	grob metallisch glänzende Nadeln	Mo	Mo + etwa 10% MoO_2
4	885	0,15	0,70	1,10	grünscharze, zum Teil nadelige Kristalle	Mo, wenig P und Ni	Mo unrein

Andererseits kommt es auch dann zur Bildung von Phosphiden, wenn die Stromdichte selbst bei höherer Temperatur zu hoch gewählt wird. Es tritt in den zähen Schmelzen, in denen die Diffusion

sehr gering ist, an der Kathode eine Verarmung an Molybdänionen ein, die gleichfalls zu einer Steigerung des Kathodenpotentials bis zur Phosphatreduktion führt. Es ergibt sich also die Notwendigkeit, Zusammensetzung der Schmelze, Elektrolysentemperatur und Stromdichte richtig aufeinander abzustimmen. Die besten Resultate erhält man mit Schmelzen aus 10 Molen Natriummetaphosphat, 1 Mol Natriumpyrophosphat und 1 Mol Molybdänsäure bei rund 800° und einer Stromdichte von 0,1—0,15 Amp./cm². Das Metall scheidet sich dann mit einer Ausbeute von 60% in Form von Nadeln auf der Kathode ab.

Röntgenographisch erwies sich das Molybdän als in der bekannten Struktur vorliegend. Eine dem β -W analoge Kristallform konnte nicht erhalten werden. Ob sie überhaupt nicht existiert, oder nur wegen der hohen Temperatur nicht erhalten werden konnte, sei dahin gestellt. Zwar gibt ROGERS¹⁾ an, daß das Molybdän bis 1000° keine Umwandlung aufweist. Doch würde diese Feststellung noch nicht gegen die Existenz einer β -Form sprechen, weil man es sicher wie beim β -W mit einer irreversiblen Umwandlung zu tun haben würde und die Umwandlungstemperatur unter der üblichen Herstellungstemperatur liegen könnte. Durch die Herstellung von Molybdän bei tieferen Temperaturen etwa aus dem Carbonyl unter gleichzeitiger Untersuchung der Kristallstruktur soll später diese Frage untersucht werden.

Wir haben alle diese Elektrolysen auch durch die Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven verfolgt, denn erst durch das Studium der Einzelvorgänge an den Elektroden gewinnt man eine Vorstellung davon, was an Kathode und Anode vorgeht. Als Vergleichselektrode diente, wie beim Wolfram eine Silber-Silbermetaphosphat-Elektrode, die sich auch hier als gut brauchbar erwiesen hat. Bezüglich der apparativen Einzelheiten sei auf die Arbeit von HARTMANN, EBERT und BRETSCHNEIDER²⁾ verwiesen.

Von den mit dieser Anordnung erhaltenen Kurven seien einige besonders typische in Abb. 1 wiedergegeben und kurz diskutiert.

Kurve I zeigt den Verlauf der gemessenen Elektrodenpotentiale mit steigender Stromdichte in reiner geschmolzener Metaphosphorsäure bei 800°C. Der Kathodenast macht bei -0,28 Volt einen deutlichen Knick als Zeichen für das Überschreiten der Zersetzungsspannung und des Beginns der Wasserstoffentwicklung, im übrigen

¹⁾ Rogers Metals & Alloys 2 (1931), Nr. 1, 9—12.

²⁾ l. c., S. 313.

gleichet sie in ihrem Verlauf denjenigen Kurven, welche bei der Elektrolyse in wäßrigen Lösungen erhalten werden.

In Kurve II unterscheidet sich der kathodische Teil von demjenigen in Kurve I dadurch, daß bereits von sehr niedrigen Stromdichten an ein annähernd stetiges Ansteigen des Potentials zu bemerken ist. Ferner liegen die Anfangspotentiale edler, was auf die depolarisierende Wirkung der Molybdänsäure zurückzuführen ist. Schon von sehr geringen Stromdichten an steigen die Kathoden-

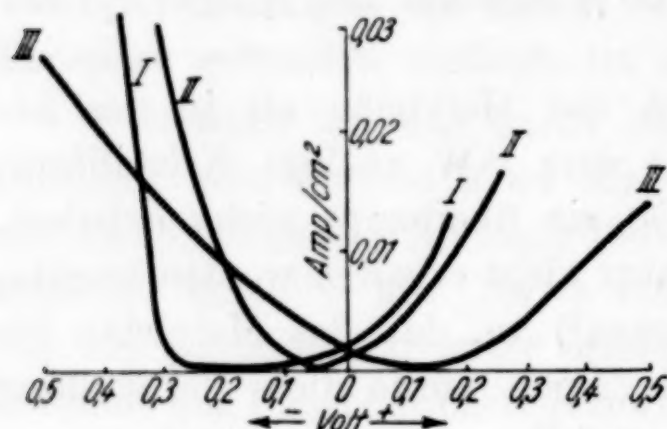


Abb. 1

Kurve I eine geschmolzene HPO_3 ; 800°C

Kurve II 9 Mole HPO_3 , 1 Mol MoO_3 ; 790°C

Kurve III 7 Mole HPO_3 , 3 Mole MoO_3 ; 810°C

potentiale im Vergleich zu Kurve I stärker an, weil mit zunehmender Stromdichte eine Verarmung an depolarisierender Molybdänsäure eintritt, begünstigt durch die Zähigkeit der Schmelze. Die Anodenpotentiale unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander, woraus folgt, daß hier dieselben Vorgänge wie in reiner Metaphosphorsäure stattfinden.

Die höhere Molybdänsäurekonzentration macht sich in Kurve III nach zwei Seiten hin

bemerkbar: 1. Die Schmelze wird zäher, die Diffusion nimmt ab und damit die Polarisierung zu, d. h. die Kurve muß flacher verlaufen, da einer Stromdichtesteigerung eine höhere Potentialsteigerung entspricht. 2. Die höhere Molybdänsäurekonzentration wirkt stärker depolarisierend, daraus folgt das edlere Anfangspotential. Die mangelhafte Diffusion führt aber bald zu einer starken Ionenverarmung an Molybdän, so daß die Kurve III Kurve II und I überschneidet.

Wesentlich für den Verlauf aller Kurven und für die vorliegenden Untersuchungen äußerst ungünstig ist der Umstand, daß mit steigender Stromdichte keine Sprünge im Kathodenpotential auftreten, d. h. daß die elektrochemischen Vorgänge nicht getrennt verlaufen, sondern sich kontinuierlich Wasserstoffentladung, Reduktion der Molybdänsäure und des Phosphations aneinander anschließen.

Interessant war die Feststellung, daß in diesen sauren Schmelzen die bei Messung mit steigender und fallender Stromdichte gefundenen Werte sich nicht decken, wie es in Abb. 2 im Ausschnitt aus einer Meßreihe zeigt. Der Grund liegt im folgenden: Auf der Kathode scheiden sich die oben erwähnten in der Schmelze unlöslichen Phos-

phate des 4-wertigen Molybdäns ab, die nun ihrerseits als Diaphragma wirken. Unter dessen Einfluß findet eine weitere Reduktion zu 3-wertigem Molybdän statt. Nun ist aber das Potential der Kathode definiert durch das Verhältnis der Konzentration von $\text{Mo}^V : \text{Mo}^{<V}$. Da sich dieses mit fortschreitender Elektrolyse zugunsten der Konzentration an Molybdän $<^V$, und zwar irreversibel

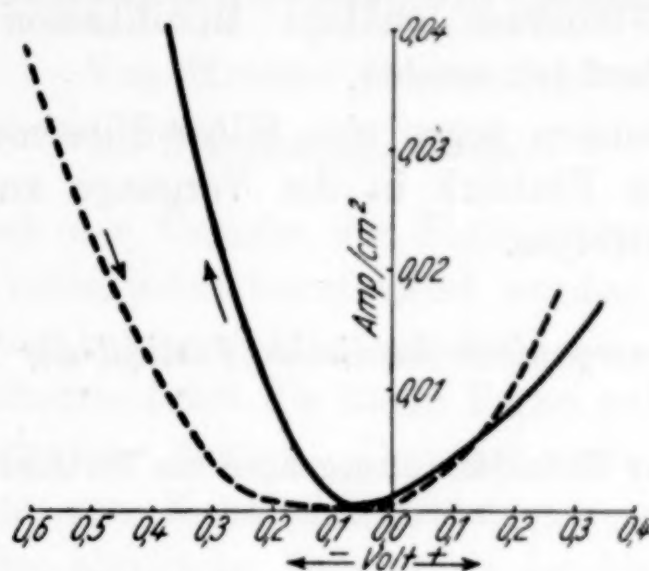


Abb. 2

verlagert, muß auch das Kathodenpotential irreversibel unedlere Werte annehmen.

Es sei besonders betont, daß alle diese Potentiale keine absoluten Werte darstellen, sondern stets nur auf die Silber-Silbermetaphosphat-Elektrode bezogen sind.

In den alkalischen Schmelzen waren Potentialmessungen überhaupt unmöglich, da diese durch das Diaphragma zum Silbermetaphosphat diffundierten. Hierdurch wurde das Potential dieser Vergleichselektrode kontinuierlich, aber in nicht nachprüfbarer Weise verändert. Schließlich stieg der Schmelzpunkt des Elektrolyten in der Silberphosphatzelle so hoch an, daß die Bezugselektrode einfrohr.

Überblickt man die Ergebnisse, so ist erwiesen, daß sich Molybdän mit guter Stromausbeute metallisch abscheiden läßt. Seine Form ist aber auch hier, ähnlich wie bei β -W, eine außerordentlich fein verteilte. Es wäre zu überprüfen, ob nicht gerade diese Eigenschaft der Metalle sie für Zwecke der Katalyse oder Adsorption besonders geeignet macht.

Zusammenfassung

Molybdänsäure wurde in Schmelzen von Metaphosphorsäure, Natriummetaphosphat oder Meta- und Pyrophosphat wechselnder Zusammensetzung gelöst und bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten der Elektrolyse unterworfen.

Als Produkte wurden in sauren Schmelzen ($P_2O_5 : Na_2O > 1$) bei niedriger Stromdichte Phosphate des 3- und 4-wertigen Molybdäns, bei höheren Stromdichten auch das Phosphid MoP erhalten. In alkalischen Schmelzen ($P_2O_5 : Na_2O < 1$) entstand Molybdändioxyd, bei höheren Temperaturen das Metall, welches sich mit etwa 60% Stromausbeute in Form feiner Nadeln abschied.

Eine dem β -Wolfram analoge Modifikation des Molybdäns konnte nicht beobachtet werden.

Potentialmessungen gegen eine Silber-Silbermetaphosphat-Elektrode gaben einen Einblick in die Vorgänge an den Elektroden während der Elektrolyse.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juni 1937.

Über die Ursachen des Farbwechsels in Kobaltchlorürlösungen

Von HUBERT DIRKING¹⁾

Mit 5 Abbildungen im Text

Die Frage nach der Ursache der Farbänderung in Kobaltsalzlösungen ist sehr verschieden beantwortet worden. Die wichtigsten Theorien mögen hier kurz angeführt werden.

Die Komplextheorie führt die blaue Farbe auf das Vorhandensein negativer Komplexe zurück. DONNAN und BASSET²⁾ stellten bei der Elektrolyse von Kobaltchlorürlösungen mit Zusätzen von HCl, CaCl₂ usw. eine anodische Wanderung der blauen Schicht fest. Als Ursache dieses Vorganges werden von ihnen Anionen vom Typus [CoCl₃]' oder [CoCl₄]" angegeben. Auch GRÓH³⁾ gelangt auf Grund seiner optischen und elektrischen Messungen zu demselben Schluß, daß in den blauen Lösungen als Chromophor der anionische Komplex (CoCl₄)" enthalten ist. Gestützt wird diese Theorie durch quantitative Überführungsmessungen, die von KOHLSCHÜTTER⁴⁾ und von DENHAM⁵⁾ an Kupfer- und Kobaltsalzen ausgeführt wurden. Mit zunehmender Konzentration der Lösungen von CuCl₂, CuBr₂, CoBr₂ werden die Überführungszahlen infolge Autokomplexbildung stetig negativer. Zur Annahme eines Komplexes in konzentrierten salzsauren Lösungen von CoCl₂ gelangt auch HOWELL⁶⁾. Er zog Dichte, Viskosität, Brechungsindex und Oberflächenspannung der Lösungen mit konstantem Gehalt an CoCl₂ und wechselndem Gehalt an HCl in den Bereich seiner Untersuchungen. Aus der Ähnlichkeit der von ihm auf Grund der verschiedenen Messungen konstruierten Kurven schloß er auf die Existenz des Anions [CoCl₄]".

¹⁾ Die vorliegende Arbeit bildet den wesentlichen Inhalt einer bei der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster eingereichten Doktordissertation.

²⁾ F. G. DONNAN u. H. BASSET, Journ. chem. Soc. London 81 (1902), 939.

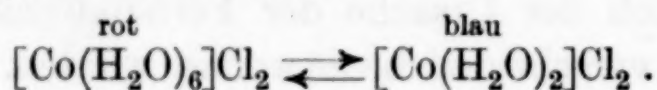
³⁾ J. GRÓH, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 305; 162 (1927), 321.

⁴⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Ber. 37 (1904), 1153.

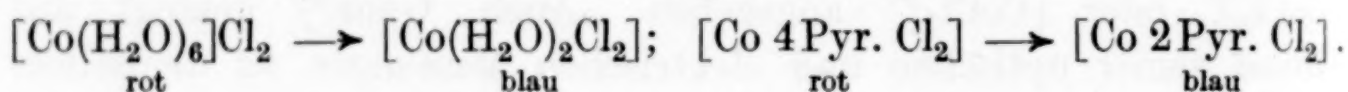
⁵⁾ H. G. DENHAM, Z. phys. Chem. 65 (1904), 641.

⁶⁾ O. R. HOWELL, Journ. chem. Soc. London 1927, 158 u. 2039.

Die Hydrattheorie führt die blaue Farbe auf das Vorliegen wasserfreien Salzes oder eines niederen Hydrates, die rote Farbe auf die Anwesenheit eines höheren Solvates zurück. Für diese Theorie setzen sich neben vielen anderen Forschern¹⁾ besonders JONES und UHLER²⁾ ein. In einer umfangreichen Arbeit, in der großes Gewicht auf die Absorptionsspektren von CoCl_2 in Wasser, Methanol, Äthylalkohol und Aceton gelegt wurde, kommen JONES und UHLER zu dem Schluß, ihre spektroskopischen Befunde könnten nur durch eine Verringerung der Solvation erklärt werden. Der Vorgang ist nach ihrer Anschauung so zu formulieren:



LEWIS³⁾ und MAZZETTI⁴⁾ vertreten die Ansicht, daß beide Theorien ihre Berechtigung hätten. HANTZSCH⁵⁾ bringt eine neue Deutung dieses Phänomens. Er schreibt in Übereinstimmung mit anderen die rote Farbe dem sechszähligen Kobaltatom, die blaue Farbe der Bildung eines Pseudosalzes zu. Für den Farbwechsel in Wasser und Pyridin nimmt er folgende Formeln an:



Dehydratation unter Bildung eines Pseudosalzes⁶⁾ bewirkt den Farbumschlag nach Blau.

Hiernach ist die für die rote Farbe gegebene Erklärung bei allen Autoren dieselbe, während die Vorstellungen, die man sich über den Träger der blauen Farbe macht, sehr verschieden sind. In der vorliegenden Abhandlung werden die Vorgänge, die sich bei dem Farbwechsel von Rot nach Blau abspielen, einer genaueren Untersuchung durch Molekulargewichtsbestimmungen und Absorptionsmessungen unterzogen.

I. Molekulargewichtsbestimmungen

Es wurde versucht, durch Molekulargewichtsbestimmungen von CoCl_2 und CoBr_2 ein Bild von dem Molekularzustand der unter-

¹⁾ Vgl. F. G. DONNAN u. H. BASSET, Journ. chem. Soc. London **81** (1902), 940.

²⁾ H. G. JONES u. H. S. UHLER, Am. Journ. Chem. **37** (1907), 126 u. 207.

³⁾ G. N. LEWIS, Z. phys. Chem. **56** (1906), 223.

⁴⁾ C. MAZZETTI, Gazzetta Chim. Ital. **56** (1926), 589.

⁵⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 273.

⁶⁾ Die Bezeichnung „Pseudosalz“ sollte hier zweckmäßiger durch „nullwertiger Komplex“ ersetzt werden. Über den Begriff Pseudosalz vgl. u. a. H. LEY, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 380; Berl. Ber. **32** (1899), 1357; **38** (1905), 973.

suchten Stoffe zu erhalten. Geeignete Solventien schienen C_2H_5OH und Aceton zu sein, weil die obengenannten Salze in ihnen nur wenig dissoziiert sind¹⁾. Von großem Interesse war es ferner, den Einfluß der Temperatur auf das Molekulargewicht annähernd quantitativ festzulegen, da ja auch die Farbe temperaturvariabel ist. Diese Bestimmungen lassen sich in Methylalkohol durchführen. Der Farbwechsel tritt hier innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles und bei geringen Konzentrationen deutlich auf. Da die Messungen nach der ebullioskopischen Methode keine übereinstimmenden Werte ergaben — es bleiben wahrscheinlich Spuren von Wasser im Lösungsmittel — und weil Bestimmungen des Molekulargewichtes bei verschiedenen Temperaturen mit dieser Methode nicht zu machen sind, wurde die Mikromolekulargewichtsbestimmungsmethode von BARGER²⁾ und RAST³⁾ benutzt, die in etwas abgeänderter Form angewandt wurde.

Die Kapillaren wurden auf einer gläsernen Meßplatte mit Teilung in 0,1 mm befestigt und das Ganze in einen Thermostaten versenkt. Eine Lupe mit zehnfacher Vergrößerung diente zur Beobachtung. Die Größenänderung der Blasen war mit dieser Anordnung gut zu verfolgen, 0,02 mm konnten noch mit einiger Sicherheit abgeschätzt werden. Große Sorgfalt wurde auf die Reinheit und Wasserfreiheit der Solventien verwandt. Um von Fehlern, die durch die Auswahl und durch die Reinheit der organischen Vergleichssubstanzen bedingt sein konnten, möglichst frei zu sein, wurden für jedes Lösungsmittel zwei Vergleichsstoffe gewählt. Alle zu diesem Zweck benutzten organischen Verbindungen sind nach BECKMANN⁴⁾ und JONES⁵⁾ monomolekular gelöst.

Als Vergleichssubstanzen dienten:

für CH_3OH	1. Benzoesäure,
	2. Diphenylamin,
für C_2H_5OH	1. Benzoesäure,
	2. Bernsteinsäure,
für Aceton	1. Benzoesäure,
	2. Naphthalin.

¹⁾ F. RIMBACH u. K. WEITZEL, Z. phys. Chem. 79 (1912), 279.

²⁾ G. BARGER, Ber. 37 (1904), 1754.

³⁾ K. RAST, Ber. 54 (1921), 1979.

⁴⁾ E. BECKMANN, Z. phys. Chem. 6 (1890), 452 u. 458.

⁵⁾ H. C. JONES, Z. phys. Chem. 31 (1899), 126.

Die Auswertung der einzelnen Bestimmungen geschah nach einer bei EUCKEN¹⁾ gegebenen Interpolationsformel. Die Konzentrationen der Vergleichslösungen werden als Abszissen, die Größe der Tropfenänderung nach einer bestimmten Zeit als Ordinaten aufgetragen. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszissenachse lieferte die Konzentration der Eichlösung, die der zu bestimmenden Lösung isoton ist.

Ergebnisse

Die angegebenen Werte des Molekulargewichtes sind Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen mit je 4—8 Einzelbestimmungen bei Temperaturen, die um 2—5° differierten.

Molekulargewichte:			
CoCl ₂ :	Ber. 129,89	Gef. in CH ₃ OH	in C ₂ H ₅ OH
		<i>c</i> = 0,3	<i>c</i> = 0,2
		73,6 (um 16°)	169,9
		78,0 (um 18°)	175,6 (um 18°)
CoBr ₂ :	Ber. 218,89	Gef. in CH ₃ OH	in C ₂ H ₅ OH
		<i>c</i> = 0,3	<i>c</i> = 0,2
		119,0 (um 18°)	230,3 (um 18°)
		141,4 (um 48°)	

Bestimmungen von CoCl₂ in Aceton ergaben keine eindeutigen Resultate. Es wurden immerhin Werte gefunden, die zwischen 180 und 220 lagen. Diese Schwankungen können vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß das wasserfreie Salz wasserentziehend wirkt und geringe Mengen Mesityloxyd aus dem Aceton entstehen. Die Werte der einzelnen Messungen stimmen durchweg gut überein, Differenzen dürften durch die Ungleichheit der Destillationsräume bedingt sein.

Die gefundenen Molekulargewichte sind, abgesehen von dem Werte in Methylalkohol, größer als die theoretischen, so daß die Bildung anionischer Komplexe wie [CoCl₄][−] bzw. [CoBr₄][−] angenommen werden kann. Auch für die Acetonlösung ist trotz der Differenzen in den Resultaten diese Annahme berechtigt. Es liegt aber nur ein Teil des Salzes in dieser Form vor, der Rest der Kobaltverbindungen kann als nullwertiger Komplex — etwa [CoCl₂·2R] (*R* = Lösungsmittel) — vorhanden sein.

Überraschen müssen die kleinen Molekulargewichte von CoCl₂ und CoBr₂ in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Hier werden die beiden Salze zum größten Teil monomolekular gelöst sein.

¹⁾ A. EUCKEN u. R. SUHRMANN, Phys.-chem. Praktikumsaufgaben 1928.

Die Dissoziation ist nach RIMBACH¹⁾ beträchtlich, so ergibt sich das kleinere Molekulargewicht. Zieht man weiter in Betracht, daß die Solvatation, die nicht berücksichtigt ist, eine Konzentrationserhöhung bedingt, so können die gegenüber den theoretischen Werten zu kleinen Molekulargewichte aus der Summe obiger Einflüsse resultieren.

Die Vergrößerung des Molekulargewichtes der Lösungen in Methylalkohol bei einer Temperaturerhöhung um 25–30° geht dem Farbwechsel nach blau parallel. Sie kann bedingt sein durch Rückgang der Dissoziation oder Autokomplexbildung, die Verringerung der Solvatation könnte nur einen Bruchteil dieser Differenz ausmachen. Eine Verminderung der Dissoziation wäre eine Stütze für die Annahme von HANTZSCH²⁾, daß mit steigender Temperatur die Bildung des Pseudosalzes begünstigt wird. Da beim CoCl_2 das Molekulargewicht um $\frac{1}{3}$ seines Wertes steigt, müßte der Dissoziationsrückgang so groß sein, daß er durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisbar sein sollte. Die Untersuchungen von RIMBACH und WEITZEL³⁾ zeigen aber einen deutlichen Anstieg der Molarleitfähigkeiten mit der Temperatur.

Die von RIMBACH angegebenen Werte der Äquivalentleitfähigkeit sind in der Tabelle 1 zusammen mit den Resultaten eigener

Tabelle 1

v_{15}	$\Lambda, 0^{\circ}$	15°	30°	
CoCl_2				
2,387	12,82	15,10	17,17	} nach RIMBACH
4,600	16,44	19,67	22,34	
9,208	19,95	24,34	27,59	
2,372	9,31	10,99	11,96	} eigene Messungen
4,745	13,67	15,73	17,01	
9,496	17,99	20,70	22,27	
94,96	33,67	38,22	41,17	
CoBr_2				
2,365	13,21	15,96	17,74	} eigene Messungen
4,723	18,84	22,27	24,32	
9,445	24,04	28,15	30,70	
94,45	41,18	48,64	52,89	
MnCl_2				
2,451	11,32	13,54	15,68	} nach RIMBACH
4,907	14,75	17,61	20,33	
9,832	18,08	21,57	24,99	

¹⁾ E. RIMBACH, Z. phys. Chem. 79 (1912), 279.

²⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 241.

³⁾ E. RIMBACH u. K. WEITZEL, Z. phys. Chem. 79 (1912), 279.

Messungen wiedergegeben, bei denen Konzentrationen gewählt wurden, die auch bei den Dampfdruckmessungen zur Anwendung gekommen waren.

Unsere Werte liegen niedriger als die von RIMBACH. Er benutzt einen wasserhaltigen Alkohol mit 1,32 Gew.-% Wasser (aus der Dichte $d^{15,56} = 0,7997$ berechnet), während unser Alkohol nach der Dichte $d^{17,5}_4 = 0,7949$ wasserfrei war, so daß die Differenzen in den Leitfähigkeiten auf den Wassergehalt zurückgeführt werden können. Kontrollmessungen mit wasserhaltigem Alkohol ergaben die Werte von RIMBACH.

Zum Vergleich mit einem sich normal verhaltenden Salz sind in die Tabelle die λ -Werte für MnCl_2 nach RIMBACH¹⁾ aufgenommen worden.

Die Leitfähigkeitsverhältnisse sämtlicher Salze sind überaus ähnlich. Das Anwachsen von λ mit der Temperatur wird auf die geringere Viskosität des Lösungsmittels — deren Wirkung zum Teil durch eine Abnahme der Dielektrizitätskonstanten aufgehoben wird — und auf die dadurch bewirkte Vergrößerung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zurückzuführen sein, ohne daß der Dissoziationsgrad sich wesentlich verändert. Ein Dissoziationsrückgang, der im Falle einer Pseudosalzbildung hätte eintreten müssen, steht mit den gefundenen Werten in Widerspruch.

Der Anstieg des Molekulargewichtes mit der Temperatur beruht demnach auf Autokomplexbildung. Dieser Befund ist wichtig im Hinblick auf den Farbwechsel in konzentrierten wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. HANTZSCH sucht seine Pseudosalztheorie hier durch Leitfähigkeitsmessungen zu stützen. In Kobaltosalzlösungen nehmen mit steigender Temperatur bei konstanter Konzentration die Äquivalentleitfähigkeiten ab. Diese Abnahme kann sowohl durch Pseudosalzbildung wie auch durch Autokomplexbildung erklärt werden. Gegen die Bildung von Pseudosalzen sprechen unsere Molekulargewichtsbestimmungen. Bei Autokomplexbildung nimmt die Zahl der am Stromtransport beteiligten Ionen mit der Temperatur ab, daher gehen die Leitfähigkeitskurven durch ein Maximum. Auch HOWELL²⁾ fand bei der Untersuchung von Lösungen mit konstantem Gehalt an CoCl_2 und wechselndem Gehalt an Salzsäure ein derartiges Leitfähigkeitsmaximum. Er

¹⁾ E. RIMBACH u. K. WEITZEL, Z. phys. Chem. 79 (1912), 279.

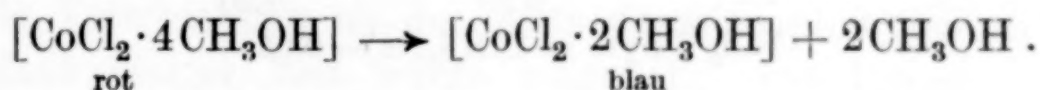
²⁾ O. R. HOWELL, Journ. chem. Soc. London 1927, 2843.

führt dieses Ergebnis auf die Bildung eines anionischen Komplexes $[\text{CoCl}_4]''$ zurück.

Bei der Autokomplexbildung entsteht ein Anion mit der Koordinationszahl vier. Aus den Arbeiten von JONES¹⁾, HANTZSCH und vielen anderen Autoren ersieht man, daß ganz allgemein die Zahl der vom Kobaltatom addierten Atome oder Atomgruppen mit der Temperatur abnimmt. HANTZSCH formuliert den Vorgang, der sich bei der Farbänderung von Rot nach Blau in Lösungen von CoCl_2 in Pyridin mit steigender Temperatur abspielt, als Übergang eines sechszähligen in einen vierzähligen, nullwertigen Komplex:



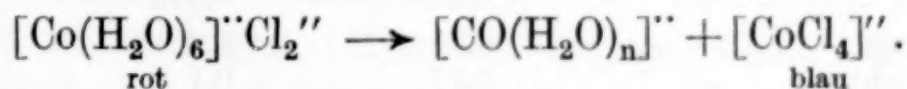
Es handelt sich also nicht um die Bildung eines Pseudosalzes mit steigender Temperatur, sondern um eine Änderung der Solvation eines bereits vorhandenen Pseudosalzes bzw. nullwertigen Komplexes. Eine Verringerung der Solvation ist, neben der Autokomplexbildung, auch in den methylalkoholischen Lösungen anzunehmen, wobei sechszählige, nullwertige Komplexe in entsprechende vierzählige übergehen, wie



Formulierungen, die nach HANTZSCH den Dissoziationsrückgang oder die Pseudosalzbildung darstellen sollen:



geben nach den angeführten Untersuchungen keine allseitige Erklärung des Farbwechsels, sie müssen durch Formeln für die Autokomplexbildung ergänzt werden:



Die Ursache des Farbwechsels ist nach den bisherigen Beobachtungen wahrscheinlich in dem Übergang des sechszähligen in das vierzählige Kobaltatom zu suchen²⁾, denn auch bei der Autokomplexbildung entsteht ein vierzähliges Anion. Im einzelnen sind die Vorgänge jedoch sehr verschieden. Ein Teil der Kobaltosalze, der auch in den roten Lösungen als nullwertiger Komplex vorliegt $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]$, erleidet unter dem Einfluß der Temperatur eine

¹⁾ H. G. JONES, Am. Journ. Chem. **37** (1907), 126 u. 207.

²⁾ Vgl. hierzu A. HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 273 und A. HILL u. O. R. HOWELL, Phil. Mag. [6], **48** (1924), 833, London.

Abnahme der Solvation $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ (HANTZSCH u. a.). Der andere, dissoziierte Teil ist entweder schon als Komplex vorhanden, wie in Äthylalkohol oder lagert sich, wie aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Methylalkohol bei verschiedenen Temperaturen und aus den Untersuchungen von DENHAM¹⁾ und DONNAN²⁾ hervorgeht, zu Komplexen um.

Temperatur- und Konzentrationserhöhung haben dieselbe Wirkung. Der Einfluß der verschiedenen Addenden auf die Farbe soll durch Überführungsversuche und Absorptionsmessungen geklärt werden.

II. Überführungsversuche

Um eine Bestätigung der Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen auf anderem Wege zu erlangen, wurden die unten angeführten Lösungen qualitativ auf den Wanderungssinn der Ionen untersucht.

1. Reine Lösungen³⁾

Lösungsmittel ..	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COCH_3	CH_3CN	CH_3OH
CoCl_2 . . . $c =$	0,1909	0,205	0,15	0,809 (18° u. 60°)
CoBr_2 . . . $c =$	—	0,210	0,198	—
$\text{Co}(\text{SCN})_2$. $c =$	—	0,20	0,20	—
$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ Pyr. in } \text{CHCl}_3, c = 0,05$				

2. Lösungen mit Zusatz von Neutralsalzen

Lösungsmittel ..	CH_3OH	CH_3COCH_3	CH_3CN	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
a) CoCl_2 . . . $c =$	0,1075	0,0205	0,0606	0,0065
Zusatz	CaCl_2	LiCl	salzsaures Piperidin	LiCl
c in der Lösung	1,212	0,076	0,135	0,142
c ind. Überschicht	1,212	gesättigt	gesättigt	0,071
b) CoBr_2 . . . $c =$	—	0,0995	0,0991	—
Zusatz	—	LiBr	LiBr	—
c in der Lösung	—	0,24	0,2	—
c ind. Überschicht	—	0,12	0,1	—
c) $\text{Co}(\text{SCN})_2$. $c =$	0,15	0,24	0,12	—
Zusatz	KSCN	KSCN	KSCN	—
c in der Lösung	1,196	0,4	0,3	—
c ind. Überschicht	0,3	0,1	0,25	—

Die Versuche wurden in NERNST'schen Überführungsapparaten durchgeführt. Die Klemmspannung betrug bei allen Untersuchungen mit reinen Kobaltsalzlösungen wegen der sehr geringen Leitfähig-

¹⁾ H. G. DENHAM, Z. phys. Chem. **65** (1904), 641.

²⁾ F. G. DONNAN, Journ. chem. Soc. London **81** (1902), 939.

³⁾ c in Molen pro Liter.

keit der Überschiehtungsflüssigkeiten 220 Volt, bei Zusätzen von Salzen und in CH_3OH bei 60° 44 Volt, nur bei CoCl_2 in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CaCl}_2$ 12 Volt.

Bei der Elektrolyse von blauen Lösungen der Kobaltosalze in Acetonitril, mit dem reinen Lösungsmittel überschichtet, konnte eine deutliche anodische und kathodische Wanderung festgestellt werden. Der anionische Komplex ist in diesem Solvens sehr beständig, ebenso in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Aceton. Die Kobalthaloide sind nach WALDEN¹⁾ in Acetonitril beträchtlich dissoziiert. Da die blaue Schicht auch nach der Kathode wandert, ist damit auch die Existenz eines blauen Kobaltkations erwiesen, dessen Konstitution analog bekannten vierzähligen Verbindungen, wie etwa $[\text{Co} \cdot 2\text{Pyr. Cl}_2]$ und $[\text{CoCl}_4]''$, als $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_4]''$ formuliert werden kann.

Nicht so glatt verliefen die Überführungsversuche der blauen Kobaltosalzlösungen in Äthylalkohol und Aceton. Der Grund für diese weniger ausgesprochene Wanderung liegt in der geringen Dissoziation der untersuchten Salze in diesen beiden Medien. Immerhin war die Überführung zur Anode deutlich genug. Der Anodenraum färbte sich durch Zuwanderung der negativen Komplexe allmählich blau, die Verschiebung an der Kathodenseite blieb jedoch zweifelhaft. Nach einiger Zeit wurde umgepolt, jetzt bewegte sich der blaue anionische Komplex mit scharfer Grenzlinie von der Elektrode, die vor dem Umpolen Anode gewesen war, fort. In Übereinstimmung mit den Resultaten der Dampfdruckmessungen ergab sich, daß bei der Wanderung nur ein Teil des gelösten Salzes, der also aus komplexen Ionen besteht, verschoben wird, während der andere Teil, die monomolekular vorliegenden nullwertigen Komplexe, in Ruhe verbleibt. Diese Erscheinung war besonders gut an der Anodenseite zu verfolgen. Eine 0,8 molare, blaue Kobaltchlorürlösung in Methylalkohol zeigt bei 18° keine deutliche Wanderung, wohl aber bei 60°. Die blaue Schicht wandert zur Anode. Die Kathodenseite färbte sich infolge der Wanderung des Kations $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4]''$, das unbeständig ist und in $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]''$ übergeht, allmählich rot. In Methylalkohol nimmt also Zahl und Beständigkeit der anionischen Komplexe mit Steigen der Temperatur zu. Nach Zusatz von Salzen gleichen Anions, wie CaCl_2 , LiBr und KSNC , zu den Lösungen und zu den Überschiehtungsflüssigkeiten sind die Anionen in sämtlichen Lösungsmitteln sehr beständig. Bei

¹⁾ P. WALDEN, Z. phys. Chem. 54 (1905), 187.

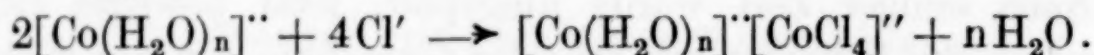
der Überführung wandern die blauen Bestandteile mit scharfer Grenze an beiden Seiten von der Kathode zur Anode.

[CoCl₂·2Pyr.] in Chloroform zeigt keine Überführung, es liegt also als nullwertiger Komplex vor.

Aus den Überführungsversuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

In Acetonitril, Äthylalkohol, Aceton zeigen die Kobaltosalze sowohl anodische als auch kathodische Wanderung, ebenso Kobaltchlorür in Methylalkohol bei höherer Temperatur. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die Anwesenheit von Anionen wie [CoCl₄]' und Kationen wie etwa [Co(CH₃CN)₄]''. Andererseits darf man aus den geringen Leitfähigkeiten, aus den Resultaten der Dampfdruckmessungen und aus den bei den Überführungsversuchen gemachten Beobachtungen schließen, daß nur ein Teil der gelösten Salze in Form solcher Ionen vorliegt und wandert, während ein anderer Teil als nullwertiger Komplex vorhanden ist.

In Kobaltosalzlösungen mit Zusätzen von Salzen mit gleichen Anionen kann die rein anodische Wanderung nur negativen Komplexionen, wie [CoCl₄]' zugeschrieben werden, entsprechend folgender Formulierung:



Die aus den Überführungsmessungen gefolgerte Existenz von Anionen wie [CoCl₄]' und [CoBr₄]' wird durch die Ergebnisse der optischen Untersuchung bestätigt.

III. Optische Messungen

Um den Einfluß der verschiedenen Addenden auf die Farbe der Kobaltosalzlösungen näher festzulegen, wurden die Absorptionsspektren der nach den vorstehenden Methoden untersuchten Lösungen aufgenommen.

Die Absorptionsspektren zeigen vielfach schmale Banden, so daß als Lichtquelle nicht, wie sonst üblich, ein diskontinuierliches Funkenspektrum benutzt werden konnte.

Im sichtbaren Teil des Spektrums wurden die Messungen mit einer Nernstlampe, im Gebiet von $\lambda = 440 - 250 \text{ m}\mu$ mit einem Unterwasserfunken mit Aluminiumelektroden nach V. HENRI ausgeführt.

Es wurde nur die Lage der Maxima der Bänder festgelegt, und zwar

1. durch visuelle Bestimmung mit einem HILGER'schen Spektrometer;
2. durch photographische Registrierung der Schwärzungen der Absorptionsspektren mit Thermosäule und Spiegelgalvanometer (Mikrophotometer von MOLL);
3. durch direkte Ausmessung der Negative mit einem Komparator.

Da die Übereinstimmung der nach den drei Methoden gefundenen Werte gut war, sind nur die mit Hilfe des Komparators gefundenen Werte in den Tabellen angegeben.

Die Festlegung der Maxima für den Wellenbereich 675—700 m μ ist wegen der geringen Dispersion schwierig. Außerdem erschwert das Auftreten von Sensibilisierungsbändern der photographischen Schichten die Auswertung. In einigen Fällen macht sich in den breiteren Bändern eine Struktur bemerkbar, die aber so schwach ausgeprägt ist, daß nur das Maximum des Gesamtbandes ausgemessen werden konnte.

Frühere Untersuchungen

HOUSTOUN¹⁾, BROWN²⁾ und GRAY studierten den Farbwechsel der Kobalthaloide in Wasser beim Erwärmen und bei Konzentrationserhöhung. Ferner wurde die Absorption der Lösungen von CoCl₂ in Äthylalkohol und in Aceton quantitativ gemessen. HANTZSCH und SHIBATA³⁾ haben über Rhodankobaltverbindungen gearbeitet. RUSSEL⁴⁾ machte auf die Tatsache aufmerksam, daß die Absorptionsbänder der Lösungen von Kobaltchlorür und Eisenchlorid in konzentrierter Salzsäure sehr ähnlich seien. Die Arbeiten von JONES und UHLER, von GRÓH und HANTZSCH, die auf Grund ihrer optischen Messungen zu verschiedener Deutung der Farbänderung kommen, wurden bereits erwähnt. BRODE⁵⁾ analysierte die Absorptionsspektren der Kobalthaloide in den konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren unter physikalischen Gesichtspunkten. Durch diese

¹⁾ R. A. HOUSTOUN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 31 (1911), 530 u. 547.

²⁾ L. R. BROWN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 31 (1911), 530 u. 547; 32 (1912), 45 u. 50.

³⁾ A. HANTZSCH u. J. SHIBATA, Z. anorg. Chem. 73 (1912), 309.

⁴⁾ J. RUSSEL, Chem. News 59 (1889), 93 und H. DIECKMANN, Dissertation, Münster i. W., 1930.

⁵⁾ W. R. BRODE, Proc. Roy. Soc. London 118 (1928), 295; 120 (1928), 21.

Untersuchungen wurde die Existenz der anionischen Komplexe $[\text{CoCl}_4]''$, $[\text{CoBr}_4]''$, $[\text{CoJ}_4]''$ sichergestellt und ihre Absorption für den sichtbaren Teil des Spektrums festgelegt.

Eigene Untersuchungen

Die Absorptionsspektren der hier untersuchten roten und blauen Lösungen von Kobaltosalzen zeigen charakteristische Unterschiede. Die roten Lösungen, wie die verdünnte Lösung von CoCl_2 in Wasser, absorbieren sehr schwach. Sie besitzen sämtlich, wie aus zahlreichen Arbeiten hervorgeht¹⁾, im Sichtbaren ein breites Absorptionsband bei etwa 500–510 $m\mu$, das dem sechszähligen komplexen Kation

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]''$ zugeschrieben wird²⁾. In wäßriger Lösung von CoCl_2 ist nach SPACU und MURGULESCU³⁾ das BEERsche Gesetz im Konzentrationsbereich von 0,25–1 molar gültig. HOUSTOUN³⁾ fand im Ultraviolett ein zweites Band mit einem Maximum bei 332 $m\mu$, $\text{Co}(\text{SCN})_2$ in Wasser besitzt außerdem ein flaches Band bei 275 $m\mu$.

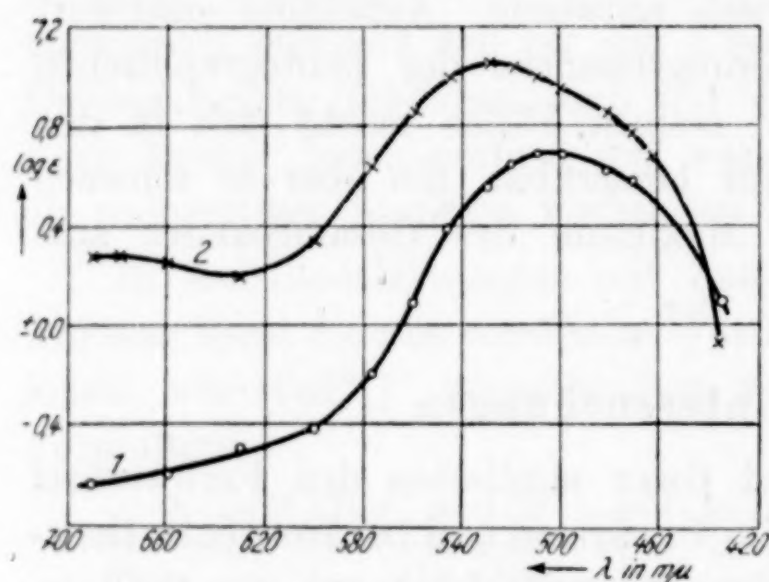


Abb. 1. Absorption des CoCl_2 : 1 = in Wasser, 2 = in Methylalkohol

Durch Konzentrationserhöhung und Temperatursteigerung wird die Farbe nach Blau verändert. Die Lösungen werden undurchlässiger und zeigen nach HOUSTOUN³⁾ im Rot charakteristische Absorptionsbanden. Die Molarextinktion ist für die blauen Lösungen, wie CoCl_2 in konzentrierter Salzsäure oder CoCl_2 in methylalkoholischer Salzsäure, viel größer, sie beträgt z. B. (vgl. Abb. 1) bei der Wellenlänge 630 $m\mu$: für die rote Lösung von CoCl_2 in Wasser: $\epsilon = 0,316$; für die blaue Lösung von CoCl_2 in konzentrierter HCl : $\epsilon = 337,6$; für die rotviolette Lösung von CoCl_2 in CH_3OH : $\epsilon = 1,61$.

¹⁾ Neuere Arbeiten: R. J. MACWALTER u. S. BARRAT, Journ. chem. Soc. London 1934, 517; G. SPACU u. J. G. MURGULESCU, Phys. Chem. A, 170 (1934), 62; B. S. SCHWETZOW u. A. M. TANCHILEWITSCH, Chem. Zbl. 1933, II, 16.

²⁾ G. SPACU u. J. G. MURGULESCU, Phys. Chem. A. 170 (1934), 62.

³⁾ R. A. HOUSTOUN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 31 (1911), 530.

Schreibt man die Absorption der blauen Lösungen einem bestimmten Chromophor zu, so sind die Zwischenfarben durch Gleichgewichte in den Lösungen bestimmt, die durch Änderung der Molar-*extinktion* nachweisbar sind. Dabei tritt der Farbumschlag nach Blau wegen der starken *Extinktion* des zugehörigen Chromophors bereits auf, wenn in den Lösungen nur wenige Prozente dieses Chromophors vorhanden sind.

Gleichzeitig wird das Farbband im Grün nach längeren Wellen und höheren *Extinktionen* verschoben, wie die Kurve der rot-violetten Lösung des CoCl_2 in CH_3OH zeigt (Abb. 1). Es wird aber auch dieses Band durch die am Co-Atom fixierten Addenden beeinflusst.

In den blauen Lösungen treten mehr oder minder scharfe, schmale Banden auf, deren Lage in den Tabellen 2—6 verzeichnet ist. Die Wellenlänge ist in $m\mu$ angegeben, c bedeutet Mole pro Liter, d die Schichtdicke in Zentimetern. Verwaschene Banden sind durch ein v gekennzeichnet. Es zeigt sich (Tabelle 2, 3, 6), daß die Kobaltsalze in Lösungen mit Zusätzen von Salzen und Säuren gleichen Anions unter sich sehr ähnlich absorbieren und mit denen der entsprechenden Kobaltsalze bei höherer Temperatur gut übereinstimmen. Als Beispiel seien die Mikrophotometerkurven der Absorptionsspektren von CoBr_2 in konzentrierter HBr , von $\text{CoBr}_2 + \text{LiBr}$ in Aceton und Acetonitril angeführt¹⁾. Die Übereinstimmung ist so eindeutig, daß als Träger der Absorption auch in den organischen Lösungsmitteln nur ein einziger Chromophor, und zwar ein komplexes Anion $[\text{CoCl}_4]''$ bzw. $[\text{CoBr}_4]''$ bzw. $[\text{Co}(\text{SCN})_4]''$ angenommen werden kann, wie es BRODE²⁾ bereits für die Lösungen der Halogenide in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren formuliert hatte. (Vgl. Abb. 2—4, S. 344.)

Bei den Lösungen der Kobaltsalze in organischen Lösungsmitteln (Tabelle 3, 5, 6) zeigen sich dagegen erhebliche Unterschiede. Durch Addition von Lösungsmittelmolekülen entstehen verschiedene Chromophore mit charakteristischer Absorption, wie etwa $[\text{CoCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ oder $[\text{CoCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, die auch bei der Umwandlung des kationischen Komplexes in den anionischen in Gegenwart

¹⁾ Mikrophotometer (Type B) von MOLL. Die Dispersionskurve wurde nach Aufnahme des He- und Ne-Spektrums gezeichnet. Bezugslinie für die Auswertung der Kurven war die Wasserstofflinie $486,2 m\mu$.

²⁾ W. R. BRODE, Proc. Roy. Soc. London 118 (1928), 295; 120 (1928), 21.

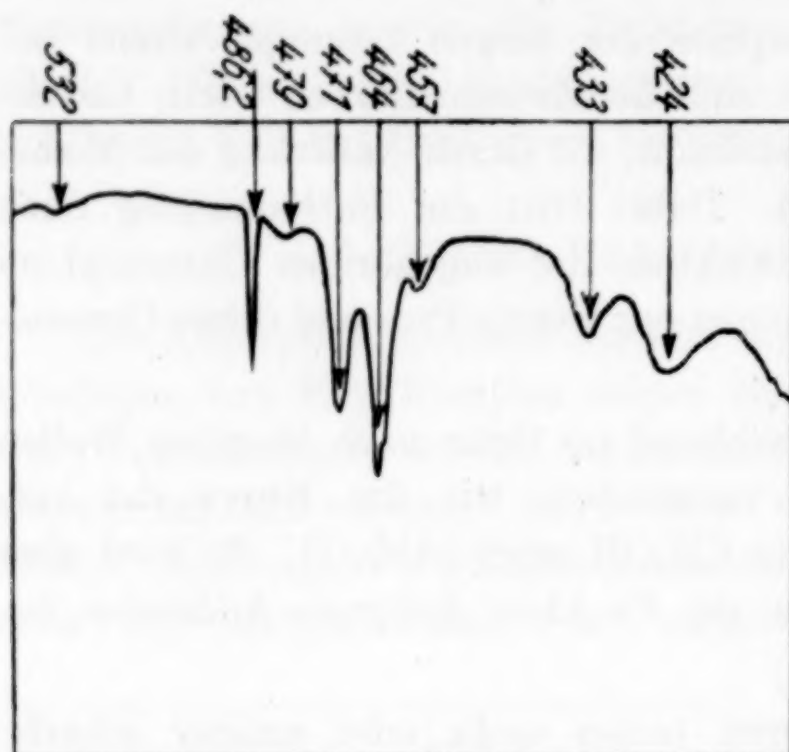


Abb. 2
Mikrophotometerkurve
des Absorptionsspektrums
von CoBr_2 in $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

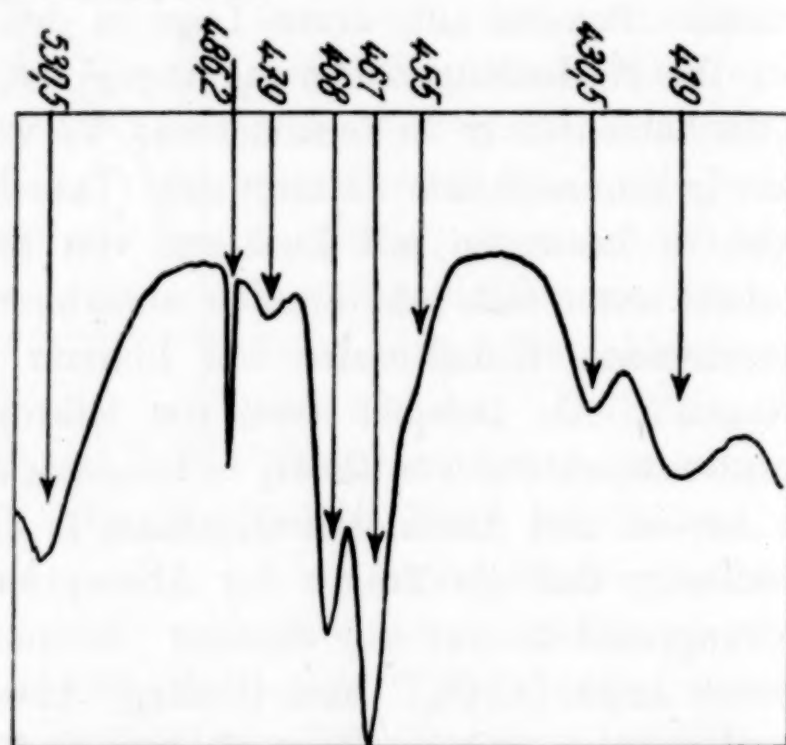


Abb. 3
Mikrophotometerkurve
des Absorptionsspektrums
von CoBr_2 in konz. HBr

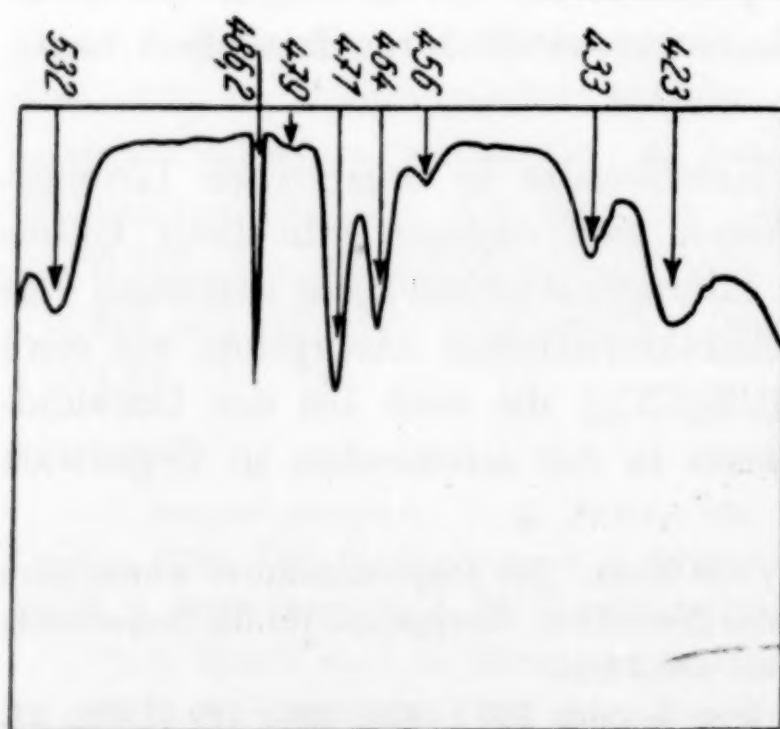


Abb. 4
Mikrophotometerkurve
des Absorptionsspektrums
von CoBr_2 in $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{LiBr}$

Tabelle 2
 CoCl_2 in H_2O bei höherer Temperatur
 und in H_2O und organischen Lösungsmitteln bei Zusatz von Chloriden

Lösungsmittel							
H ₂ O			CH ₃ ·OH		CH ₃ ·CO·CH ₃	CH ₃ ·CN	
Temperatur in ° C							
90°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°
Zusatz							
	3,8 m- CaCl ₂	11,26 n- HCl	konz. HCl ¹⁾	3,81 n- HCl	1,21 m- CaCl ₂	0,076 n- LiCl	0,135 n- salzsaures Piperidin
c = 2,017 d = 0,150	c = 0,225 d = 0,20	c = 0,03 d = 3,0		c = 0,03 d = 0,10	c = 0,04 d = 0,04	c = 0,025 d = 0,10	c = 0,03 d = 0,03
696	696	704 688	704 697 677	705 687	703 687	704 688 674	698
665	664	662	664	662	665	663	666
641	643	642	648	642	642	642	643
625	626	625	626	626		626	627
609	610	610	610	610	610	610	611
v 589		c = 0,06 d = 3,0			d = 0,2		d = 0,3
		563	593 561		592		589 575
		v 550		d = 8,0 v 550	551	d = 5,0	d = 5,0
		542 536 527 516 505	543	536 527 515 505		551	550
etwa 525	524						
CoCl ₂ · 6 H ₂ O t = 105° d = 0,3	CoCl ₂ c = 0,296 t = 65° d = 3,0 3,5 m CaCl ₂		505 491 478	c = 0,3 d = 10,0	d = 10,0	c = 0,094 ²⁾ d = 10,0	d = 10,0
		c = 0,3 d = 10,0	462 453 447 443 436	465 456	462 453 448 443 435	461 454 448 443 436	463 453 449 444 437
442	441	414		414	415	415	416
442	441	406		406	406	407	408
		403		403	403	402	405
v 377	v 378	377 373		378 373	378 374	378 373	379 374
		d = 3,0		d = 3,0	c = 0,3 d = 3,0		
	v 318	321 311		322 313	317		
303	303	303		303	303		304

¹⁾ Nach W. R. BRODE, Proc. Roy. Soc. London 118 (1928), 295; 120 (1928), 21.

²⁾ + 0,2 n-LiCl.

Tabelle 3
CoCl₂ in organischen Lösungsmitteln (18°)

Lösungsmittel							
CH ₃ ·OH	CH ₃ ·OH ¹⁾	C ₂ H ₅ ·OH	CH ₃ ·CO·CH ₃	CH ₃ ·CN	C ₅ H ₅ N ²⁾	CHCl ₃ ³⁾	C ₅ H ₅ N ⁴⁾
$c = 0,809$ $d = 0,03$ 694		$c = 0,191$ $d = 0,15$ 685	$c = 0,205$ $d = 0,05$ 698 675	$c = 0,175$ $d = 0,06$ 694 677	$c = 0,0036$ $d = 2,0$ 666	$c = 0,05$ $d = 0,06$ 666	$c = 0,0065$ $d = 3,0$ 674
665	664			663		666	
643	646	642	643	641			643
626	623	627	626	630	637	637	630
				614	612	612	
607	605	607	608	604			606
				594			597
591	591	592		589			583
			575	575	576	576	
			$d = 4,0$ 565				550
$d = 0,2$ 526	525	$d = 1,50$ 527 513		$d = 1,40$ 516 503		$d = 1,0$ 514 504	525
						$d = 10,0$ 482 475 459	$d = 5,0$ 497
			$d = 5,0$ v 453 v 448 v 434 v 414	465 454			
414 ⁵⁾		v 414		$d = 10,0$ 437		432 416	
			$d = 10,0$ v 406 v 403 v 378	408 393			
406		v 406 v 403					
378							
310							
303							
295							

von Salzen mit gleichem Anion als Zwischenprodukte auftreten und am Gleichgewicht beteiligt sein dürften. Das Gleichgewicht läßt sich aber durch ausreichenden Zusatz ganz zur Seite des [CoHal₄]^{''} verschieben, so daß dessen Absorption sichergestellt ist. Eingehende Untersuchungen sind z. B. von HOWELL und JACKSON⁶⁾ über das System CoCl₂, HCl, H₂O angestellt worden. Sie untersuchten die

¹⁾ Werte von LIFSCHITZ, Phys. Chem. **97** (1921), 1.

²⁾ $t = 75^{\circ}$.

³⁾ Gelöste Substanz: CoCl₂·2 Pyridin.

⁴⁾ Zusatz: 0,142 n-LiCl.

⁵⁾ Banden 414 bis 295 bei 18° verwaschen, bei 60° scharf.

⁶⁾ O. R. HOWELL u. A. JACKSON, Proc. Roy. Soc. London A. **142** (1933), 587.

Tabelle 4

CoBr₂ in H₂O bei höherer Temperatur
und in organischen Lösungsmitteln und H₂O bei Zusatz von Bromiden

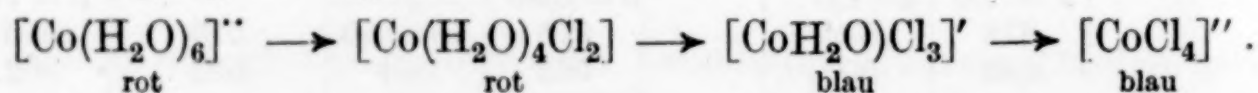
Lösungsmittel							
H ₂ O		CH ₃ ·OH C ₂ H ₅ ·OH CH ₃ ·CO·CH ₃ CH ₃ ·CN					
Temperatur in ° C							
55°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°
Zusatz							
	4,5 m- CaBr ₂	9,63 n- HBr	konz. HBr ¹⁾	1,5 m- CaBr ₂	1,2 m- CaBr ₂	0,2 n- LiBr	0,2 n- LiBr
c = 3,0 d = 0,55 726 696	c = 0,2 d = 0,50 723 696	c=0,0166 d=0,10 725 700	714 696	c = 0,212 d = 0,015 718 695	c = 0,210 d = 0,02 728 698	c = 0,0995 d = 0,02 718 695	c=0,0991 d=0,02 723 697
663	d = 1,30 665	c=0,0415 d=0,10 667	664	665	d = 0,04 666	d = 0,03 665	d = 0,03 669
	654	653	655			d = 0,05 655	
641	640	642	649	d = 0,05 637	643	d = 0,10 640	d = 0,08 643
	d = 1,0 508		631	627	634	629	635
623		619			618	d = 0,20 621	619
606	t = 62°		610	612		609	606
	4,5 m CaBr ₂ c = 0,2	c=0,166 d=1,0 587				d = 3,0 590	
	d = 2,0 578 556	d=2,0 572 560		d = 0,80 575 562	d = 0,50 564	576 562	d = 1,0 576 562
		553 542		d = 1,0 542	546	542	
c = 0,753 d = 0,50 505	527	530 515	535 516 501	534 526	535 528	531 500	533 501
CoBr ₂ ·9H ₂ O d = 0,10 480		d = 3,0 479	492 476	479	d = 3,0 480	d = 5,0 480	d = 5,0 480
	d = 3,0						
471 462	471 462	468 462	465	468 462	468 461	470 463	470 462

¹⁾ W. R. BRODE, Proc. Roy. Soc. London 118 (1928), 295; 120 (1928), 21.

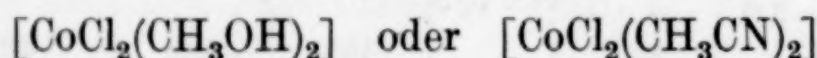
Tabelle 4 (Fortsetzung)

Lösungsmittel							
H ₂ O		CH ₃ ·OH C ₂ H ₅ ·OH CH ₃ ·CO·CH ₃ CH ₃ ·CN					
Temperatur in ° C							
55°	62°	18°	18°	18°	18°	18°	18°
Zusatz							
	4,5 m- CaBr ₂	9,63 n- HBr	konz. HBr	1,5 m- CaBr ₂	1,2 m- CaBr ₂	0,2 n- LiBr	0,2 n- LiBr
CoBr ₂ ·6H ₂ O	<i>c</i> = 0,2	<i>c</i> = 0,166		<i>c</i> = 0,212	<i>c</i> = 0,210	<i>c</i> = 0,0995	<i>c</i> = 0,0991
<i>d</i> = 0,10	<i>d</i> = 3,0	<i>d</i> = 3,0		<i>d</i> = 1,0	<i>d</i> = 3,0	<i>d</i> = 5,0	<i>d</i> = 5,0
456	454	454	455	454	454	456	455
	<i>d</i> = 0,50			<i>d</i> = 2,0		<i>d</i> = 10,0	
	446	444	442	444	445	446	447
		<i>c</i> = 0,285					
		<i>d</i> = 5,0		<i>d</i> = 5,0	<i>d</i> = 5,0		
434	432	434 431	430	432	432	433	434
	<i>d</i> = 10,0	<i>d</i> = 3,0					
424	424	425		424	424	425	425
419	419	420	418	419	419	420	421
	<i>d</i> = 5,0			<i>d</i> = 8,0			<i>d</i> = 10,0
	406	407	408	408	407	410	408
		<i>d</i> = 8,0					
		395		395	395	396	397
378		376		378	378		380

Banden bei 695 und 666 mμ und fanden, daß der blaue Bestandteil erst in 5,0 n-HCl entsteht und mit zunehmender HCl-Konzentration rasch ansteigt. Von 7,1 n-HCl an wird die Abhängigkeit von der HCl-Konzentration linear und hört bei 9 n-HCl auf. Sie formulieren den Übergang in folgender Weise:



Im Gegensatz zu unserer Auffassung führt HANTZSCH¹⁾ die Blaufärbung in den Lösungen mit großer HCl-Konzentration auf die Bildung eines Pseudosalzes, d. h. des nullwertigen Dihydrates $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ zurück. Die Existenz dieses Salzes läßt sich optisch nicht nachweisen. Es müßten dann in organischen Lösungsmitteln mit Halogenidzusatz analoge Verbindungen auftreten, wie



mit charakteristischer Absorption. Diese findet sich sicher in den Lösungen der Halogenide ohne Zusatz, die aber ein ganz anderes

¹⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 290.

Tabelle 5
CoBr₂ in organischen Lösungsmitteln (18°)

Lösungsmittel					
CH ₃ ·OH	C ₂ H ₅ ·OH	CH ₃ ·CO·CH ₃	CH ₃ ·CN	CHCl ₃ ¹⁾	C ₅ H ₅ N ²⁾
$c = 0,424$ $d = 1,0$ 686	$c = 0,201$ $d = 0,10$ 696	$c = 0,200$ $d = 0,02$ 698 678	$c = 0,198$ $d = 0,02$ 704 676	$c = 0,0403$ $d = 0,08$ 669	$c = 0,0097$ $d = 10,0$ 693 672
$d = 1,2$ 666	666				
645 627	$d = 0,50$ 645 630	$d = 0,05$ 635	$d = 0,04$ 655 638	651 629	653 634
617	$d = 0,50$ 619	618	621	$d = 0,10$ 614	628
		$d = 0,80$ 591	$d = 0,08$ 608 593 582	595 584	598
	565	$d = 1,0$ 553	$d = 0,8$ 554		
$d = 0,50$ 518	$d = 1,0$ 528	$d = 0,50$ 547 529	543 532	$d = 2,0$ 546 524	542 522
	505	$d = 0,1$ 503	512 494	$d = 5,0$ 494	
		$d = 1,2$ v 472	$d = 1,0$ 478		
		$d = 3,0$ v 458	458		
		v 449	$d = 3,0$ 446		
$d = 10,0$ v 386	$d = 10,0$ 387	$d = 5,0$ v 426 v 412 v 401	$d = 10,0$ 423 408	$d = 10,0$ 427 402	
v 364		$d = 10,0$ v 378			

Spektrum zeigen als die Lösungen in Wasser und in organischen Lösungsmitteln mit Halogenidzusatz. Die letzteren besitzen auch im Ultraviolett, im Gegensatz zu der Ansicht von HANTZSCH³⁾ eine Bandenabsorption, deren Maxima bei 378, 373 und 303 m μ liegen

¹⁾ Gelöste Substanz: CoBr₂·2 Pyridin.

²⁾ Gelöste Substanz: CoBr₂·2 Pyridin + 0,2 n-LiBr.

³⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 290.

Tabelle 6
 Co(SCN)_2 in organischen Lösungsmitteln (18)

Lösungsmittel					
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$
1,196 n-KSCN	Zusatz 0,40 n-KSCN	0,50 n-KSCN	ohne Zusatz		
$c = 0,154$ $d = 0,0125$	$c = 0,20$ $d = 0,005$	$c = 0,16$ $d = 0,06$	$c = 0,30$ $d = 0,15$	$c = 0,20$ $d = 0,05$	$c = 0,20$ $d = 0,02$
634	638	644		679 641	644
624 616 604	626 606	$d = 0,01$ 627 606	624 605	626 608	624 610
$d = 0,02$ 582	583	585	$d = 0,25$ 580	584	$d = 0,05$ 585
568	568	$d = 0,50$ 570	569	572	567
$d = 0,50$ 497	$d = 0,60$ 516 496	$d = 0,80$ 494	$d = 0,30$ 516	556	$d = 0,30$ 497
$d = 1,0$ 467 458 448	$d = 3,0$ 463 457		477	$d = 0,50$ 460	$d = 0,50$ 463
$d = 3,0$ 440 428	440 427	$d = 3,0$ 440 430		$d = 2,0$ 444 429	
$c = 0,015^1)$ $d = 0,025$ 308		$d = 0,01$ 290	$d = 0,01$ 290		$d = 0,02$ 325

(vgl. Tabellen 3 und 5). Das Band bei $303 \text{ m}\mu$ wurde für die Lösungen von CoCl_2 in konzentrierter Salzsäure und CoCl_2 in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ quantitativ festgelegt (Abb. 5). Die Kurven stimmen sehr gut überein. Dasselbe Resultat ergab eine Messung im Sichtbaren zwischen 610 und $650 \text{ m}\mu$.

Wir hatten aus der anodischen Wanderung der Lösungen mit Halogenidzusatz geschlossen, daß in diesen blauen Lösungen der Farbträger ein Anion der Form $[\text{CoHal}_4]'$ sei. Dieser Schluß wird durch die Absorptionsmessungen bestätigt und erhält eine weitere Stütze durch die Messungen von Gróh²⁾ an Lösungen von CoCl_2

¹⁾ Zusatz: 0,4 n-KSCN.

²⁾ J. Gróh, Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 321.

in Propylalkohol und Aceton unter Zusatz von LiCl, die ungefähr dieselben Werte zeigen.

Eine Diskrepanz tritt lediglich bei den Lösungen von CoCl_2 in Pyridin + LiCl und von CoBr_2 in Pyridin + LiBr ein. Die erste Lösung zeigt, wie die anderen Lösungen mit Zusätzen, anodische Wanderung. Die Absorption ist dagegen eine ganz andere (vgl. Tabellen 2 und 4). Diese Eigentümlichkeit kann mit der großen Tendenz des Pyridins, in die innere Sphäre einzutreten, zusammenhängen und durch die Annahme eine Erklärung finden, daß nur ein Pyridin aus dem nullwertigen Komplex durch Cl oder Br ersetzt wird: $\text{LiCl} + [\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}] \rightarrow \text{Li}^+ + [\text{CoCl}_3 \cdot \text{Pyr}]'$, so daß ein einwertiger anionischer Komplex entsteht. Die Absorption wird durch den Eintritt von Cl oder Br nach längeren Wellen verschoben. Für Komplexbildung spricht auch die Löslichkeitsvergrößerung des salzsauren Piperidins durch Kobaltchlorür. Dieselbe Feststellung machte GRÓH¹⁾ beim LiCl in Aceton.

Die charakteristischen Banden der anionischen Komplexe liegen für $[\text{CoCl}_4]''$ und $[\text{CoBr}_4]''$ im Grün, Blau, Violett und Ultraviolett, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]''$ zeigt zwei Banden großer Intensität bei 430 und 440 $m\mu$. Treten in Lösungen außer diesen Banden, die durch die Spektren der Halogenide in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren festgelegt sind, noch weitere Maxima auf, so müssen diese anderen Chromophoren zugeschrieben werden. Als solche kommen Übergangsverbindungen in Betracht wie der nullwertige Komplex: $[\text{CoCl}_2(\text{CH}_3 \cdot \text{OH})_2]$ oder $[\text{CoCl}_3, \text{CH}_3\text{OH}]'$. Eine Entscheidung, welche Banden den einzelnen Komplexen zugeordnet werden müssen, ist auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nicht möglich, doch sprechen einige Untersuchungen, wie die von ROHDE und VOGT²⁾ dafür, daß im Gleichgewicht in der Hauptsache nur zwei Molekülarten vorliegen. So können wir das Band bei 592 $m\mu$, das im Absorptionsspektrum des CoCl_2 in CH_3OH bei Zusatz von CaCl_2 vorhanden ist, das aber

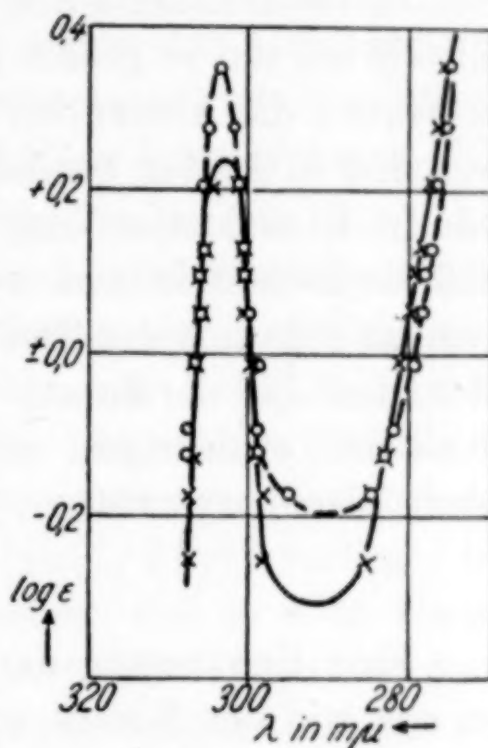


Abb. 5. Absorptionsspektrum von CoCl_2 in konz. HCl: $\times \times \times$; in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$: $\circ \circ \circ$

¹⁾ J. GRÓH, Z. allg. u. anorg. Chem. 162 (1927), 326.

²⁾ J. ROHDE u. E. VOGT, Phys. Chem. B. 15 (1932), 353.

in der Lösung von CoCl_2 in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ wegen der höheren Chlorionenkonzentration verschwindet, dem nullwertigen Komplex $[\text{CoCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ zuordnen. Dasselbe beobachtet man bei Lösungen von CoCl_2 in $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ und von CoCl_2 in konzentrierter Salzsäure und bei den entsprechenden Lösungen von CoBr_2 .

Die Menge des Zusatzes, die zur Erzielung des gleichen optischen Effektes erforderlich ist, d. h. zur quantitativen Überführung in das komplexe Anion, hängt vom Lösungsmittel ab. Je größer die Dielektrizitätskonstante und damit die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels ist, um so größer muß die Menge des Zusatzes sein. So wird in Wasser die Absorption des $[\text{CoCl}_4]''$ erst in über 9 n-HCl erreicht, während in Aceton bereits ein geringer Zusatz von LiCl genügt. Damit in Übereinstimmung steht die Beobachtung von TOPORESCU¹⁾, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel bei den Alkoholen symbarat geht mit der Temperatur des Farbüberganges von Blau nach Rot, und daß der Zusatz von Lösungsmitteln, die die Dielektrizitätskonstante erniedrigen, wie Äther zu Methylalkohol, den Umschlag nach Blau hervorrufen.

Temperatureinfluß

Eine Erwärmung der Lösungen um 40—90°C wirkt sich genau so aus wie ein Zusatz von Neutralsalzen. So konnten wir in den Absorptionsspektren von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $9\text{H}_2\text{O}$ (Temperatur 105°C) die charakteristischen Bänder der negativen Komplexe $[\text{CoCl}_4]''$ und $[\text{CoBr}_4]''$ feststellen (vgl. Tabellen 2 und 4). Ebenso zeigten die Lösungen von $\text{CoBr}_2 + \text{CaBr}_2$ und von $\text{CoCl}_2 + \text{CaCl}_2$ in Wasser, die bei gewöhnlicher Temperatur im kurzwelligen Teile des Sichtbaren und im Ultraviolett kontinuierlich absorbieren, nach der Erwärmung um 40—50° die Absorption der zugehörigen anionischen Komplexe. Die Bildung der Autokomplexe wird also durch Temperatursteigerung begünstigt, wie sich auch bereits aus den Dampfdruckmessungen des CoCl_2 in CH_3OH ergab. Bei CoCl_2 und CoBr_2 in Wasser kann dieser Vorgang optisch nur im Rot nachgewiesen werden, weil sich im Grün und Blau das breite Absorptionsband des $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]''$, das am Gleichgewicht beteiligt ist, der Absorption des $[\text{CoCl}_4]''$ überlagert. Daß dadurch die Banden in diesem Gebiet verwaschen werden und schließlich ganz verschwinden können, wird durch folgenden Versuch bewiesen:

¹⁾ E. TOPORESCU, Compt. rend. 192 (1931), 280.

Eine 0,03 molare blaue Lösung von CoCl_2 in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ ($c = 3,814$, $d = 8$ cm), die sehr charakteristisch im Grün absorbiert (vgl. Tabelle 2) und eine rote Lösung von CoCl_2 in CH_3OH , ($c = 0,05$, $d = 2$ cm), wurden hintereinander gelegt und gemessen. Die Einzelbänder des Anions $[\text{CoCl}_4]''$ sind im Grün nicht mehr zu erkennen, die Negative zeigen nur das breite Band des roten Komplexes. Im Rot stört die rote Lösung die Absorption der blauen wegen der geringen Extinktion nicht.

Scharfe Banden treten in allen Spektren auf, in denen vorwiegend nur ein Farbträger vorhanden ist, wie in den Lösungen von CoCl_2 und CoBr_2 in Pyridin bei höherer Temperatur, von $[\text{CoCl}_2\text{Pyr}_2]$ und $[\text{CoBr}_2\text{Pyr}_2]$ in Chloroform oder $[\text{CoCl}_4]''$ in konzentrierter HCl .

Daß für CoCl_2 in Pyridin bei höherer Temperatur diese Annahme richtig sein muß, ergibt sich aus den Molekulargewichtsbestimmungen von WERNER, aus den Werten der Leitfähigkeitsmessungen und aus der optischen Identität von CoCl_2 in Pyridin bei höherer Temperatur mit $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}]$ in Chloroform (Tabelle 3). Die Annahme von HANTZSCH, daß in diesen Lösungen das Pseudosalz, richtiger der nullwertige Komplex: $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}]$ vorliegt, besteht zu Recht. Unrichtig ist seine Folgerung, daß in allen blauen Kobaltosalzlösungen nur Pseudosalze vorhanden sein müßten. Mit dem Farbwechsel ist eine Dehydratation verbunden, die von JONES¹⁾ und anderen nachgewiesen wurde. Aber neben diesem Vorgang spielt die Komplexbildung eine Rolle. Eine Vermehrung der nullwertigen Komplexe mit Steigen der Temperatur tritt nicht ein, wie unsere Dampfdruckmessungen beweisen.

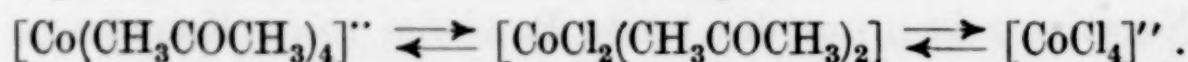
In den reinen Kobaltosalzlösungen in organischen Lösungsmitteln muß die Absorption hauptsächlich den nullwertigen Komplexen zugeschrieben werden, doch läßt sich, wie aus den Tabellen zu ersehen ist, in diesen Lösungen, mit Ausnahme von CoCl_2 in Pyridin und $[\text{CoCl}_2\text{Pyr}_2]$ in Chloroform und den entsprechenden Bromverbindungen, die Existenz der vierzähligen, anionischen Komplexe in allen Fällen aus der Absorption nachweisen.

Die Existenz der Kobaltochlorwasserstoffsäure $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ und ihrer Salze und der entsprechenden Formen von CoBr_2 und $\text{Co}(\text{SNC})_2$ ist durch die Arbeiten von DONNAN²⁾ und durch diese Untersuchungen bewiesen. Die Beständigkeit der Atomkomplexe ist in den einzelnen

¹⁾ H. G. JONES, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 293.

²⁾ F. G. DONNAN, Journ. Chem. Soc. London 81 (1902), 939.

Solventien sehr verschieden. GRÖH, der bei seinen Untersuchungen als einzigen Chromophor $[\text{CoCl}_4]''$ annahm, hat nur im Falle von CoCl_2 in Aceton + LiCl und von CoCl_2 in Propylalkohol recht, während sich in den reinen Lösungen des CoCl_2 in diesen Lösungsmitteln sicher ein Gleichgewicht einstellt aus den Farbträgern



Zusammenfassung

Es wurden die Kobaltosalze CoCl_2 , CoBr_2 und $\text{Co}(\text{SNC})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Zusatz von Salzen gleichen Anions untersucht. Um die mit dem Farbwechsel verbundene konstitutive Änderung der Kobaltosalze festzustellen, wurden an den Lösungen die Molekulargewichte, die Überführungsverhältnisse und die Lichtabsorptionen bestimmt.

1. Die Messungen an CoCl_2 und CoBr_2 in Äthylalkohol und in Aceton zeigen ein zu großes Molekulargewicht. Es wird daraus auf teilweise Komplexbildung geschlossen.

2. In Methylalkohol steigt mit der Temperatur das Molekulargewicht des CoBr_2 , das des CoCl_2 noch stärker. Dieser Anstieg wird auf Autokomplexe der Form $[\text{CoCl}_4]''$, $[\text{CoBr}_4]''$ zurückgeführt.

3. Die qualitativen Überführungsversuche ergaben für sämtliche blauen Lösungen anodische Wanderung, mit Ausnahme von $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}]$ in Chloroform. In CH_3OH , CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CN zeigte sich eine anodische und kathodische Wanderung. Bei den Lösungen von Kobaltosalz mit Zusätzen von Neutralsalz gleichen Anions war die Überführung eine rein anodische.

4. Die optischen Untersuchungen ergaben für die Lösungen von CoCl_2 , CoBr_2 und $\text{Co}(\text{SNC})_2$ mit Zusätzen von Säuren und Salzen gleichen Anions eine große Übereinstimmung in der Absorption, die auf die Anwesenheit nur eines Chromophors von der Form $[\text{CoCl}_4]''$, $[\text{CoBr}_4]''$, $[\text{Co}(\text{SNC})_4]''$, zurückgeführt wird. Die Lösungen von CoCl_2 in Pyridin + LiCl und von CoBr_2 in Pyridin + LiBr verdanken ihre Farbe einem einwertigen Komplex etwa der Form $[\text{CoCl}_3\text{Pyr}]'$ bzw. $[\text{CoBr}_3\text{Pyr}]'$. Die Absorption der Kobaltosalze in den reinen organischen Lösungsmitteln unterscheidet sich von der Absorption der obengenannten Lösungen mit Zusatz von Neutralsalz beträchtlich. Die Lösungen der einzelnen Salze zeigen auch unter sich große Unterschiede. Gleichgewichte zwischen den farbtragenden Molekülen $[\text{Co} \cdot \text{Hal}_2\text{R}_2]$ (R = Lösungsmittel), $[\text{CoHal}_4]''$, $[\text{CoR}_4]''$ erklären die spektralen Verschiedenheiten.

CoCl_2 in Pyridin bei höherer Temperatur und $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}]$ in Chloroform sind optisch sehr ähnlich. In beiden Lösungen ist derselbe Farbträger enthalten, nämlich $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}]$. Beim CoBr_2 sind die Verhältnisse ähnlich.

5. Die Existenz der Kobaltochlorwasserstoffsäure $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ und ihrer Salze und der entsprechenden Säuren und Salze der Brom- und Rhodanverbindungen ist durch diese Messungen bewiesen.

6. Die Ursache des Farbwechsels in Kobaltosalzlösungen beruht auf der Umwandlung eines roten, sechszähligen in einen blauen, vierzähligen Kobaltkomplex.

Die Vorgänge, die sich bei der Farbänderung abspielen, sind verschieden. Der durch Zusatz von Chloriden, Bromiden und Rhodaniden hervorgerufene Farbwechsel beruht auf Bildung anionischer Komplexe.

Die mit der Temperatursteigerung eintretende Farbänderung wird zum Teil durch eine Abnahme der Solvation von schon vorliegenden nullwertigen roten Komplexen, zum Teil durch Umlagerung dissoziierten Salzes in Komplexe hervorgerufen.

Herrn Prof. LEY, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, bin ich zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Dr. F. VOLBERT.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft zur Förderung der Westfälischen Wilhelmsuniversität sei für die Bereitstellung von Mitteln aufrichtig gedankt.

Münster, Chem. Institut der Universität (Physik.-chem. Abteilung).

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1937.

Über die Löslichkeit von Gasen in Wasser-Nichtelektrolytgemischen

Von Á. v. KISS, I. LAJTAI und G. THURY

Mit einer Abbildung im Text

Einleitung

Die Löslichkeit von Gasen und flüchtigen Stoffen in Neutralsalzlösungen wurde auch in der letzten Zeit wiederholt untersucht, und es wurden gewisse Gesetzmäßigkeiten gefunden¹⁾. In Gemischen von Wasser und Nichtelektrolyten liegen nur vereinzelt Daten vor²⁾. So haben wir die Löslichkeit von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff in verschieden konzentrierten wäßrigen Lösungen von Äthylalkohol, Glycerin, Aceton und Carbamid bestimmt. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir im folgenden berichten³⁾.

Die experimentelle Einrichtung

Die Bestimmungen wurden bei 0,05°, 12,5° und 25°C ausgeführt. Ein Absorptionsgefäß von WINKLER von 150 cm³ Inhalt wurde mit etwa 100 cm³ Lösung beschickt und 1—1,5 Stunden lang Kohlendioxyd bzw. Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Dabei wurde das Gefäß von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt. Die Proben wurden in einen abgewogenen, mit überschüssigem 0,1 n-Barytwasser bzw. Jodlösung beschickten Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel hereingelassen und gewogen. Dabei wurde die Dichte der mit dem Gase gesättigten

¹⁾ J. SETSCHENOW, Z. phys. Chem. 4 (1889), 121; M. MANCHOT, M. JAHRSDORFER u. H. ZEPTEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 45; Á. v. KISS u. A. URMÁNCZY, Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931), 172.

²⁾ A. v. HAMMEL, Z. phys. Chem. 90 (1915), 121; H. HENKEL, Dissertation, Berlin 1905; K. DRUCKER u. E. MOLES, Z. phys. Chem. 75 (1910), 405; W. ROTH, Z. phys. Chem. 24 (1897), 114; W. MANCHOT, M. JAHRSDORFER u. H. ZEPTEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 45; R. KREMANN u. H. HÖNEL, Monatsh. Wien 34 (1913), 1091.

³⁾ Die Versuche hat während seiner Doktorarbeit G. THURY, Dissertation, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 5 (1936), 135 ausgeführt. Die Kontrolle und Ergänzungen hat I. LAJTAI übernommen.

Lösung gleich der Dichte des Lösungsmittels (Wasser bzw. Wasser-Nichtelektrolytengemisch) gesetzt, d. h. die Volumänderung der Lösung während der Gasabsorption wurde nicht berücksichtigt. Bei 0,05° und 12,5°C konnten wir nämlich die Dichte der mit Gas gesättigten Lösung nicht entsprechend genau bestimmen. Der Überschuß des Barytwassers bzw. der Jodlösung wurde mit 0,1 n-Salzsäure bzw. mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Das Kohlendioxyd wurde aus Marmor mit verdünnter Salzsäure, der Schwefelwasserstoff aus p. a. Eisensulfid von MERCK mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Beide Gase wurden mit destilliertem Wasser bzw. mit der entsprechend konzentrierten wäßrigen Nichtelektrolyten gewaschen. Alle benützten Nichtelektrolyten waren p. a. oder puriss. Präparate von MERCK und von KAHLEBAUM-SCHERING, die durch fraktionierte Destillation gereinigt wurden. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glas nochmals überdestilliertes Wasser benützt.

Die Besprechung der Versuchsdaten

Die OSTWALD'sche Löslichkeit wurde nach der Formel:

$$l = c_{\text{Lösung}}/c_{\text{Gas}} = s' 22,42 (1 + \alpha T) 760/p \quad (1)$$

berechnet. Der Partialdruck (p) des betreffenden Gases über die Lösung ergab sich aus dem reduzierten Barometerstand, der Tension der Lösung und dem Druck der Flüssigkeitssäule in dem Absorptionsgefäß. s' ist die titrimetrisch bestimmte, in Grammoll pro Liter angegebene Konzentration des Gases in der Lösung beim Partialdrucke p in der Gasphase. Aus den rohen Löslichkeitsdaten s' wurden die auf 760 mm Hg Druck umgerechneten Löslichkeiten s in üblicher Weise berechnet. Dabei wurde die Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes angenommen.

Die OSTWALD'schen Löslichkeiten l und die in Grammoll pro Liter angegebenen Löslichkeiten s sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Daten sind Mittelwerte von mehreren Bestimmungen, die mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,2\%$ behaftet sein können. Die für reines Wasser erhaltenen Daten sind bei Schwefelwasserstoff¹⁾ und beim Kohlendioxyd²⁾ in guter Übereinstimmung mit den Bestimmungen der genannten Forscher.

¹⁾ L. WINKLER, Math. Termtud. Ért. 25 (1907), 86; J. KENDALL u. J. C. ANDREWS, Journ. Am. chem. Soc. 43 (1921), 1545.

²⁾ L. WINKLER, l. c.; C. BOHR, Wied. Ann. 68 (1899), 504; J. L. R. MORGAN u. H. R. RYNE, Journ. phys. Chem. 34 (1930), 1581.

Tabelle 1

<i>c</i>	<i>s</i> (0,05°)	<i>s</i> (12,5°)	<i>s</i> (25°)	<i>l</i> (0,05°)	<i>l</i> (12,5°)	<i>l</i> (25°)
H ₂ S, Wasser + Äthylalkohol						
0	0,2079	0,1410	0,1014	4,662	3,307	2,482
2	0,1881	0,1320	0,0994	4,218	3,096	2,433
4	0,1680	0,1276	0,1034	3,767	2,988	2,531
5	0,1590	0,1285	0,1074	3,566	3,013	2,629
6	0,1632	0,1345	0,1155	3,660	3,154	2,827
7	0,1761	0,1513	0,1324	3,949	3,631	3,240
8	0,2030	0,1709	0,1470	4,552	3,989	3,598
10	0,2832	0,2350	0,1970	6,351	5,500	4,281
12	0,3982	0,3182	0,2621	8,929	7,462	6,415
14	0,5435	0,4255	0,3431	12,19	9,978	8,397
16	0,7115	0,5650	0,4469	15,95	13,25	10,94
H ₂ S, Wasser + Glycerin						
2	0,1752	0,1180	0,0930	3,929	2,768	2,276
4	0,1514	0,1066	0,0850	3,396	2,500	2,080
6	0,1311	0,0967	0,0793	2,940	2,267	1,938
8	0,1165	0,0913	0,0770	2,613	2,140	1,885
H ₂ S, Wasser + Carbamid						
2	0,2095	0,1445	0,1055	4,698	3,389	2,582
4	0,2110	0,1462	0,1081	4,732	3,424	2,646
6	0,2129	0,1487	0,1103	4,774	3,487	2,698
8	—	0,1497	0,1117	—	3,511	2,734
CO ₂ , Wasser + Äthylalkohol						
0	0,07640	0,04944	0,03385	1,713	1,159	0,8190
2	0,06616	0,04534	0,03255	1,484	1,063	0,7966
4	0,05423	0,04094	0,03100	1,216	0,9598	0,7500
6	0,04516	0,03573	0,02900	1,013	0,8379	0,7016
8	0,04556	0,03800	0,03310	1,022	0,8911	0,8008
10	0,05123	0,04401	0,03893	1,149	1,032	0,9418
12	0,06754	0,05709	0,04932	1,515	1,339	1,193
14	0,09001	0,07351	0,06290	2,019	1,724	1,522
16	0,1239	0,1002	0,08435	2,778	2,350	2,041
CO ₂ , Wasser + Glycerin						
2	0,05086	0,03690	0,02723	1,140	0,8653	0,6664
4	0,03570	0,02696	0,02110	0,8006	0,6322	0,5164
6	0,02776	0,02214	0,01850	0,6225	0,5192	0,4528
8	0,02202	0,01865	0,01570	0,4938	0,4374	0,3842
CO ₂ , Wasser + Aceton						
2	0,06751	0,04790	0,03562	1,514	1,123	0,8718
4	0,06510	0,04984	0,03990	1,460	1,169	0,9765
6	0,07194	0,05809	0,04825	1,613	1,362	1,181
8	0,09596	0,08050	0,06987	2,152	1,639	1,710
10	0,1505	0,1308	0,1135	3,375	3,067	2,778
12	0,2595	0,2158	0,1826	5,820	5,062	4,469
CO ₂ , Wasser + Carbamid						
2	0,06665	0,04571	0,03290	1,495	1,072	0,8052
4	0,06061	0,04326	0,03230	1,359	1,015	0,7905
6	0,05560	0,04131	0,03190	1,247	0,9687	0,7807
8	—	0,03819	0,03060	—	0,8956	0,7589

Wie ersichtlich, werden sowohl die l - wie die s -Werte bei beiden Gasen, bei allen drei Temperaturen durch Zusatz der Nichtelektrolyte geändert. Um dies zu zeigen, wurden die Werte

$$\frac{s_0}{s} = \frac{\text{Löslichkeit im Wasser}}{\text{Löslichkeit in der Lösung}}$$

berechnet und die Logarithmen derselben gegen die molare Nichtelektrolytenkonzentration aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang

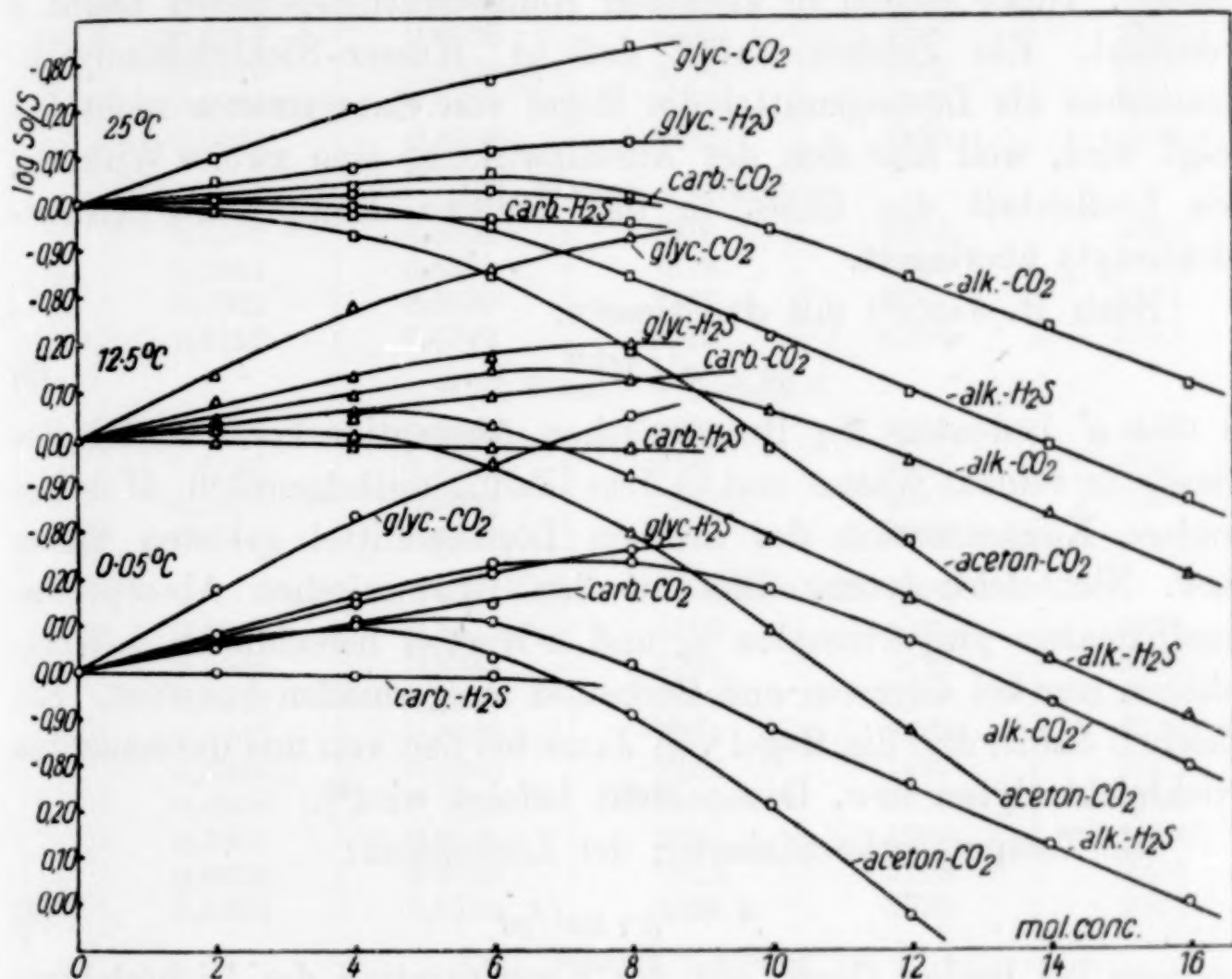


Abb. 1

zwischen diesen Größen besteht nicht, während ein solcher bei den Salzlösungen besteht¹⁾.

Um von der spezifischen löslichkeitsändernden Wirkung der Nichtelektrolyten ein Bild zu haben, wurden die $s_{\text{H}_2\text{S}}/s_{\text{CO}_2}$ -Werte berechnet. Die genannten Werte bei allen Temperaturen nehmen zu mit der Nichtelektrolytenkonzentration. Die Zunahme macht bei Carbamid 50%, bei Äthylalkohol und Glycerin mehr als 100% aus. So nimmt die Löslichkeit von CO₂ stärker ab mit der Nichtelektrolytenkonzentration. Bei derselben Nichtelektrolytenkonzentration

¹⁾ Á. v. KISS u. Á. URMÁNCZY, Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931), 172.

nehmen die genannten Werte allgemein ab mit der Temperatur, d. h. die Löslichkeit von CO_2 nimmt stärker ab mit der Temperatur.

Die Löslichkeit von Gasen und flüchtigen Stoffen in Salzlösungen gibt die Formel von SETSCHENOW¹⁾

$$s = s_0 e^{-hc} \quad \text{bzw.} \quad h = (\log s_0 - \log s)/c \log e \quad (2)$$

an. Die h -Werte ändern sich bei beiden Gasen, bei allen drei Temperaturen stark und ganz spezifisch mit der Nichtelektrolytenkonzentration. Nicht einmal in kleineren Konzentrationsgebieten bleibt h konstant. Ein Zeichen dafür, daß in Wasser-Nichtelektrolyten gemischen als Lösungsmittel die Regel von SETSCHENOW nicht befolgt wird, weil hier sich der Aussalzwirkung eine zweite Wirkung, die Löslichkeit des Gases in der anderen Komponente (Nichtelektrolyt) überlagert.

Nach H. JAHN²⁾ gilt das Gesetz:

$$(a - a'/M^{2/3} = \kappa. \quad (3)$$

a und a' bedeuten die BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten des Gases in reinem Wasser und in dem Lösungsmittelgemisch, M ist die molare Konzentration des in dem Lösungsmittel gelösten Salzes bzw. Nichtelektrolyten. Die mit den BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten proportionalen s_0 und s -Werten berechneten κ -Werte bleiben nur bei Glycerin und Carbamid einigermaßen konstant. Ein Zeichen dafür, daß die Regel von JAHN bei den von uns untersuchten Nichtelektrolyten bzw. Gasen nicht befolgt wird³⁾.

Die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit:

$$\alpha = s_{(t+10)}/s_{(t)} \quad (4)$$

nehmen bei beiden Gasen mit der Konzentration des Nichtelektrolyten zu (Tabelle 2). Mit wachsender Temperatur nimmt α bei beiden Gasen, sowohl in reinem Wasser als auch in Wasser-Nichtelektrolyten gemischen zu.

Die Änderung der Gaslöslichkeit mit der Temperatur geben die Gleichungen

$$d \ln l/dT = -U_1/RT^2 \quad \text{bzw.} \quad d \ln s/dT = -U_s/RT^2 \quad (5)$$

an. Die Lösungswärmen (U_1 bzw. U_s) sind aber zusammengesetzte

¹⁾ J. SETSCHENOW, Z. phys. Chem. 4 (1889), 117; Á. v. KISS u. A. URMÁNCZY, l. c.

²⁾ H. JAHN, Z. phys. Chem. 18 (1895), 1.

³⁾ Vgl. L. BRAUN, Z. phys. Chem. 33 (1900), 721; W. KOPP, Journ. phys. Chem. 48 (1904), 97; F. L. USHER, Journ. Chem. Soc. London 97 (1910), 33; W. ROTH, Z. phys. Chem. 24 (1899), 114.

Tabelle 2

c	α (0—12,5)	α (12,5—25)	U (0—12,5)	U (12,5—25)	U _{Mittel}
H ₂ S, Wasser + Äthylalkohol					
0	0,5446	0,5753	4832	4460	4647
2	0,5638	0,6023	4404	3848	4125
4	0,6100	0,6484	3225	2843	3070
5	0,6491	0,6534	2650	2426	2539
6	0,6621	0,6870	2407	2060	2235
7	0,6901	0,7001	1889	1805	1848
8	0,6762	0,6881	2142	2038	2090
10	0,6665	0,6706	2401	2299	2350
12	0,6418	0,6592	2794	2623	2708
14	0,6388	0,6451	3046	2912	2979
16	0,6264	0,6328	3172	2879	3029
H ₂ S, Wasser + Glycerin					
2	0,5562	0,6305	4916	3223	4080
4	0,5654	0,6379	4379	3060	3729
6	0,5922	0,6553	3787	2701	3251
8	0,6192	0,6747	3033	2304	2672
H ₂ S, Wasser + Carbamid					
2	0,5521	0,5841	4621	4256	4439
4	0,5556	0,5915	4567	4082	4327
6	0,5609	0,5934	4466	4041	4296
8	—	0,5961	—	3960	—
CO ₂ , Wasser + Äthylalkohol					
0	0,5198	0,5477	5416	5124	5270
2	0,5504	0,5743	4702	4483	5047
4	0,5812	0,6059	3760	3500	4262
6	0,6355	0,6493	2914	2823	3376
8	0,6699	0,6968	2258	1867	2062
10	0,6900	0,7077	1891	1665	1778
12	0,6805	0,6911	2092	1979	2036
14	0,6633	0,6846	2533	2108	2321
16	0,6496	0,6750	2550	2333	2461
CO ₂ , Wasser + Aceton					
2	0,5699	0,5949	4269	4008	4139
4	0,6146	0,6404	3324	3009	3168
6	0,6486	0,6645	2662	2509	2586
8	0,6738	0,6943	2186	1916	2053
10	0,6777	0,6942	1914	1750	1830
12	0,6593	0,6768	2292	2263	2277
CO ₂ , Wasser + Carbamid					
2	0,5509	0,5758	4693	4449	4571
4	0,5733	0,5973	4196	3952	4074
6	0,5968	0,6147	3696	3497	3597
8	—	0,6410	—	2996	—

Größen¹⁾. Angenommen, daß zwischen T_1 und T_2 die Lösungswärme unabhängig ist von der Temperatur, erhält man:

$$U_s = 4,571 \log s_2/s_1 \cdot T_1 T_2 / (T_2 - T_1). \quad (6)$$

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 17; J. HORIUTI, Z. Elektrochem. 39 (1933), 20.

Bei Berücksichtigung der Gleichung (1) kann man leicht zeigen, daß zwischen 0° und $t^{\circ}\text{C}$ die mit den s -Werten berechneten Lösungswärmen $(1 + \alpha T)$ -mal größer ausfallen, als die nach den OSTWALD-schen Löslichkeiten (l) berechneten, daher wurden in der Tabelle 2 nur die U_s -Werte wiedergegeben. Wie ersichtlich, nehmen sie mit der Konzentration der Nichteлектроlyten ab. Bei größeren Konzentrationen der Nichteлектроlyten kann die Verminderung der Lösungswärme (Carbamid und Glycerin ausgenommen) mehr als 100% ausmachen. Bei H_2S in Wasser-Äthylalkohol, bei CO_2 in Wasser-Äthylalkohol und Wasser-Aceton geht U durch ein Minimum. Bei beiden Gasen sowohl in reinem Wasser als auch in Wasser-Nichteлектроlytengemischen nimmt U mit wachsender Temperatur ab.

In Lösungsmittelgemischen sind die Verhältnisse ziemlich verwickelt. Die zum Wasser zugesetzten Nichteлектроlyte verändern die Struktur des Wassers¹⁾, so auch dessen Lösungsvermögen. Dazu kommen noch die beim Lösen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Gases sich abspielenden Wechselwirkungen. Daher sind einfache Gesetzmäßigkeiten bei der Lösung von Gasen in Wasser-Nichteлектроlytengemischen kaum zu erwarten.

Zusammenfassung

Es wurde die Löslichkeit von H_2S und CO_2 in Wasser und in Wasser-Nichteлектроlytengemischen bei $0,05^{\circ}$, $12,5^{\circ}$ und 25°C bestimmt.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt, daß die Löslichkeit, der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit und die Lösungswärme sich mit der Konzentration der zum Lösungsmittel zugesetzten Nichteлектроlyten ändern. Aber eine einfache Gesetzmäßigkeit zwischen den genannten Größen und der Zusammensetzung des Lösungsmittels konnte nicht aufgefunden werden. Als Ursache dafür kann angeführt werden, daß die Struktur des Wassers von den dem Wasser zugesetzten Nichteлектроlyten geändert wird, weiterhin, daß die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des Gelösten von der Zusammensetzung der Lösung abhängig sind.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

¹⁾ H. Ulich, Z. angew. Chemie 49 (1936), 279.

Szeged (Ungarn), Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Mai 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juni 1937.